

10/089, 814

PCT/JP01/06716

日 本 国 特 許 庁 03.08.01  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 21 SEP 2001

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 8月21日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-249353

出 願 人  
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

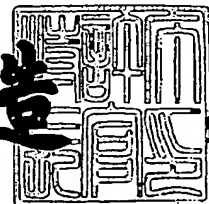
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月31日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3078774

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033720151

【提出日】 平成12年 8月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 08/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 菅原 靖

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 内田 誠

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 安本 栄一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 堀 喜博

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池の製造方法

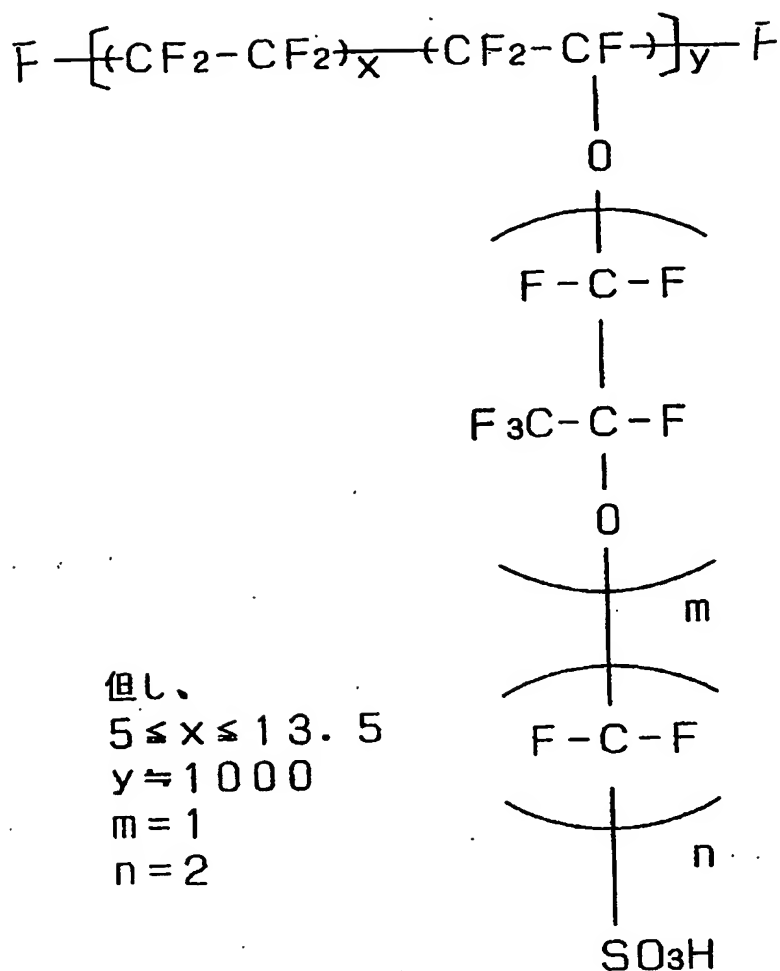
【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素イオン伝導性高分子電解質膜と、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に接触した触媒層と前記触媒層に接触したガス拡散層とを積層した一対の電極と、前記電極の一方に燃料ガスを供給排出し、他方に酸化剤ガスを供給排出するガス流路を有する一対の導電性セパレータとを具備した燃料電池において、前記触媒層の作成方法は、主鎖の長さが30nm以上200nm以下である水素イオン伝導性高分子電解質と貴金属を担持した導電性カーボンと溶媒とを混合することで触媒インクを作成する行程と、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の表面または前記ガス拡散層の表面に前記触媒インクを塗布し乾燥する工程とを有することを特徴とする高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項2】 触媒層の構成要素である水素イオン伝導性高分子電解質は、（化1）で表されることを特徴とする請求項1記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。



【化1】



【請求項3】 触媒インクは、第1溶媒に※水素イオン伝導性高分子電解質を分散または溶解した後、前記第1溶媒の誘電率より大きい誘電率を有する第2溶媒を、前記分散液または溶液に添加することで作成したことを特徴とする請求項1または2記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項4】 触媒インクは、第1溶媒に※水素イオン伝導性高分子電解質を分散または溶解した後、前記第1溶媒の誘電率より小さい誘電率を有する第2溶媒を、前記分散液または溶液に添加することで作成したことを特徴とする請求項1または2記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料として純水素、あるいはメタノールまたは化石燃料からの改質水素、もしくはメタノール、エタノール、ジメチルエーテルなどの液体燃料を直接使い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池に関するものであり、とくに高分子電解質に用いた燃料電池の触媒層に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気など酸素を含有する燃料ガスとを、電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生させるものである。その構造は、まず、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜の両面に、白金系の金属触媒を担持したカーボン粉末を触媒体とし、これに水素イオン伝導性高分子電解質を混合したもので触媒層を形成する。次に、この触媒層の外面に、燃料ガスの通気性と、電子導電性を併せ持つ、例えば撥水処理を施したカーボンペーパーで拡散層を形成する。この触媒層と拡散層とを合わせて電極と呼ぶ。

## 【0003】

次に、供給する燃料ガスが外にリークしたり、燃料ガスと酸化剤ガスとが互いに混合したりしないように、電極の周囲には高分子電解質膜を挟んでガスシール材やガスケットを配置する。このシール材やガスケットは、電極及び高分子電解質膜と一体化し、これをMEA（電極電解質膜接合体）と呼ぶ。MEAの外側には、これを機械的に固定するとともに、隣接したMEAを互いに電氣的に直列に接続するための導電性のセパレーター板を配置する。セパレーター板のMEAと接触する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路を形成する。ガス流路はセパレーター板と別に設けることもできるが、セパレーターの表面に溝を設けてガス流路とする方式が一般的である。

## 【0004】

高分子電解質型燃料電池の触媒層は、一般に白金系の貴金属触媒を担持したカーボン微粉末と水素イオン伝導性高分子電解質との混合物を薄く成形することで形成する。現在、水素イオン伝導性高分子電解質としては、パーフルオロカーボ

ンスルホン酸が一般的に使用されている。触媒層の成形方法は、白金などの触媒を担持したカーボン微粉末と、エタノールなどのアルコール系溶媒に水素イオン伝導性高分子電解質を分散または溶解させた高分子電解質液とを混合し、これにイソプロピルアルコールやブチルアルコールなどの比較的高沸点の有機溶媒を添加することでインク化し、このインクをスクリーン印刷法やスプレー塗工法、ドクターブレード法やロールコーター法を用いて塗布する。

## 【 0 0 0 5 】

高分子電解質型燃料電池の触媒層において、反応ガスの供給路となる細孔と、水素イオン伝導性を持つ高分子電解質と、電子導電体の電極材料とが形成する三相界面の反応面積の大きさは、電池の放電性能を左右する最も重要な因子の1つである。

## 【 0 0 0 6 】

これまで三相界面を増大させるために、電極材料と高分子電解質とを混合分散させた層を、膜と多孔質電極の界面に付与する試みがなされてきた。例えば、特公昭 6 2 - 6 1 1 1 8 号公報、特公昭 6 2 - 6 1 1 1 9 号公報では、高分子電解質の分散溶液と触媒化合物の混合物とを高分子電解質膜の上に塗着し、電極材料とホットプレスした後、触媒化合物を還元する方法や、還元後に塗着し、ホットプレスを行う方法が提案されている。

## 【 0 0 0 7 】

また、特公平 2 - 4 8 6 3 2 号公報では、多孔質電極を成型した後、電極上にイオン交換膜樹脂の溶液を散布し、この電極とイオン交換膜とをホットプレスする方法を提案している。また、特開平 3 - 1 8 4 2 6 6 号公報では、高分子樹脂表面に高分子電解質を被覆した粉末を電極中に混合する方法を提案し、特開平 3 - 2 9 5 1 7 2 号公報では高分子電解質の粉末を電極中に混合する方法を提案している。特開平 5 - 3 6 4 1 8 号公報では、高分子電解質と触媒と炭素粉末とフッ素樹脂を混合し、成膜して電極とする方法を開示している。

## 【 0 0 0 8 】

さらに米国特許 5, 2 1 1, 9 8 4 号明細書では、グリセリンもしくはテトラブチルアンモニウム塩を溶媒として、高分子電解質と触媒と炭素粉末とのインク

状分散液を作成し、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）製フィルム上に成型した後、高分子電解質膜の表面に転写する方法、もしくは高分子電解質膜の交換基をNa型に置換した後に、その膜の表面に上記インク状分散液を塗布して125℃以上で加熱乾燥し、交換基を再度H型に置換する方法が報告されている。

## 【0009】

また高分子型燃料電池の特徴である高出力電流を実現するには、電極触媒層に反応ガスの供給路（ガスチャネル）を形成し、ガスの透過・拡散能を高めることが重要となる。そこでフッ素樹脂などの撥水材を電極触媒層に添加し、ガスチャネルを形成する試みがなされてきた。例えば特開平5-36418号公報では、PTFE粉末と触媒とを担持した炭素粉末を、高分子電解質溶液に分散・混練して触媒層を作製している。また、特開平4-264367号公報では触媒を担持した炭素粉末とPTFEのコロイド液との混合液を用いて電極を作製している。さらにJ. Electroanal. Chem. 第197号（1986年）第195頁では、PTFEにより撥水处理した炭素粉末と、触媒を担持した炭素粉末とを混合して、酸性電解液用のガス拡散電極を作製している。一方、米国特許5,211,984号明細書では、上記のような撥水材を用いずに高分子電解質と触媒と炭素粉末のみで電極の触媒層を作製している。

## 【0010】

しかしながら上述の技術では、高分子電解質溶液に、触媒を担持した炭素粉末と、フッ素樹脂等の撥水剤、あるいは撥水处理された炭素粉末を同時に添加するため、撥水剤や撥水处理された炭素粉末に高分子電解質が多く吸着し、その分だけ高分子電解質と触媒との接触度合いが不均一となり、電極とイオン交換膜との界面に十分な反応面積が確保できないという欠点を有していた。

## 【0011】

これらの課題を解決する手段として、高分子電解質をコロイド化して触媒粉末に吸着させる方法が特開平08-264190号公報に開示されているが、従来用いられている重合度約1000のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの高分子電解質を用いた場合、コロイド粒子より小さい細孔に存在する貴金属

触媒を有効に機能させることができないという欠点を有していた（化学と工業、1995年11月号の第864～869頁の図4）。

## 【0012】

他にも上記のように、触媒層の細孔に着目して電極を改良した例としては、特開平8-88007号公報や、特開平9-92293号公報、特開平11-329452号公報では、触媒層の細孔について、40～1000nmおよび、30～1000nmを最適値として規定していた。さらに炭素粒子の一次粒子中の細孔に着目した例として、特開平3-101057号公報や特開平9-167622号公報、特開2000-003712号公報、特開2000-100448号公報では、触媒層に用いる炭素粒子の細孔について、2.5～7.5nmや8nm以下、6nm以下などをしきい値として規定していた。

## 【0013】

## 【発明が解決しようとする課題】

従来、一般的に用いられているパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの高分子電解質の溶液は、一般的には高分子電解質溶液と呼ばれる。しかし、例えば、Macromolecules、1989年、第22号、第3594-3599頁に記載されているように、高分子電解質溶液は高分子電解質のアイオノマーが、溶媒中に分散しているだけで、溶解しているものではない。またこのアイオノマーの存在状態はその分散している溶媒によりことなる。誘電率の低い溶媒中ではアイオノマーの親水基側鎖部分を内側にして凝集し、誘電率の高い溶媒中ではアイオノマーの疎水基主鎖部分を内側にして凝集する。また誘電率が15～25ぐらいの溶媒中ではアイオノマーの主鎖が比較的のびた状態で分散している。従って分散溶媒の誘電率が15～25ぐらいの場合や、誘電率の高い溶媒や低い溶媒中でも高分子電解質の分散量（wt%）が大きい場合などは、いくつかの分子が絡み合い凝集し比較的大きな分子として存在する。

## 【0014】

一方、炭素粒子が集まるとその状態は、一次粒子が融着状に結合するアグリゲート構造、または、単に物理的に二次的に絡み合っ て生じるアグロメレート構造をもち、ストラクチャーを形成する。燃料電池に一般的に用いられる炭素粒子は

、アグリゲート構造がさらに凝集したアグロメレート粒子と呼ぶ粒子状の構造物を形成する。このとき、一次粒子が $10 \sim 50 \text{ nm}$ で、 $200 \text{ m}^2$ 以上の大きい比表面積を持つ炭素粒子を用いた場合には、上述している炭素粒子のアグロメレート構造内の細孔が非常に小さくなる。そこで、従来用いられている重合度が約1000のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの高分子電解質を用いた場合は、前述のアグロメレート構造内の細孔に高分子電解質が入り込めず、細孔内の触媒金属との接触が不可能となり触媒を有効に利用できない。

## 【0015】

従来の燃料電池の触媒層の構成では、重合度が約1000のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーが高分子電解質として用いられているが、上述の構成上の観点からの最適化は、なされていなかった。即ち、反応面積を増大させるため、細孔内の触媒と高分子電解質を接触させるためには、高分子電解質の状態も最適化する必要があり、従来例のような触媒層の細孔や炭素粒子の細孔の最適化だけでは不十分であった。

## 【0016】

## 【課題を解決するための手段】

以上の課題を解決するため本発明の高分子電解質型燃料電池の製造方法は、水素イオン伝導性高分子電解質膜と、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に接触した触媒層と前記触媒層に接触したガス拡散層とを積層した一対の電極と、前記電極の一方に燃料ガスを供給排出し、他方に酸化剤ガスを供給排出するガス流路を有する一対の導電性セパレータとを具備した燃料電池において、前記触媒層の作成方法は、主鎖の長さが $30 \text{ nm}$ 以上 $200 \text{ nm}$ 以下である水素イオン伝導性高分子電解質と貴金属を担持した導電性カーボンと溶媒とを混合することで触媒インクを作成する行程と、前記水素イオン伝導性高分子電解質膜の表面または前記ガス拡散層の表面に前記触媒インクを塗布し乾燥する工程とを有することを特徴とする。

## 【0017】

このとき、触媒層の構成要素である水素イオン伝導性高分子電解質は、（化1）で表されることが有効である。

【0018】

また、触媒インクは、第1溶媒に※水素イオン伝導性高分子電解質を分散または溶解した後、前記第1溶媒の誘電率より大きい誘電率を有する第2溶媒を、前記分散液または溶液に添加することで作成したことが有効である。

【0019】

また、触媒インクは、第1溶媒に※水素イオン伝導性高分子電解質を分散または溶解した後、前記第1溶媒の誘電率より小さい誘電率を有する第2溶媒を、前記分散液または溶液に添加することで作成したことが有効である。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明は上記従来の課題を解決するもので、高分子電解質と触媒とを十分にかつ均一に接触させ、電極内部の反応面積を増大して、より高い性能を発揮する高分子型燃料電池、または液体燃料電池を提供することを目的とする。

【0021】

本発明のポイントは、水素イオン伝導性高分子電解質の分子長、即ち主鎖の長さを30～200nmとし、これを貴金属を担持した導電性カーボンと溶媒を介して混合するとき、溶媒の誘電率を選択することにある。前記の水素イオン伝導性高分子電解質は、分散又は溶解させる溶媒の誘電率により形状が変化する。この性質を有効に利用することで、触媒層の貴金属触媒の有効活性面積を極大化するものである。

【0022】

より詳しくは、触媒層において、水素イオン伝導性高分子電解質を、炭素粒子のアグロメレート構造の細孔内または一次粒子の細孔内に配置する事にある。この構造を実現するため、触媒層と作成する際に高分子電解質の分子長が30～200nmの範囲に分布する高分子電解質溶液を用いる。

【0023】

これにより、高分子電解質と触媒とを十分にかつ均一に接触させ、電極内部の反応面積を増大させる。さらに、アグロメレート構造内の触媒粒子と高分子電解質とを接触させ、これまで反応に寄与していなかった触媒を反応の活性点として

機能させる。

【0024】

また、高分子電解質がスルホン酸基を有する芳香族系および脂肪族系ポリマーを用いることも出来る。炭化水素系の高分子電解質を用いることにより、従来用いられていたパーフルオロスルホン酸ポリマーなどのフッ素系材料と比較して、材料コストを低減できる。

【0025】

以下、図を用いて本発明の実施の形態を説明する。

【0026】

(実施の形態1)

図1に理想的に設計された電極の断面の概略図を示した。電極1の触媒層2において、触媒の微粒子3と炭素粒子4と炭素粒子表面を被覆した高分子電解質5とを、ガス通路を十分に確保した状態で、相互に均一に密着させる。触媒層2をこのような構成にすることで、水素や液体燃料などの燃料ガスと酸素などの酸化剤ガスとの供給路となるガスチャネル7と、含水した高分子電解質5が形成するプロトンチャネル8と、炭素粒子相互が接続して形成する電子チャネル6の3つのチャネルを、同じ触媒層内部の極めて近傍に効率よく形成できる。図中9はガス拡散層、10は高分子電解質膜である。

【0027】

従って、水素極では、 $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ で表される反応により、また酸素極では、 $1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ で表される反応により、水素と酸素の供給と、プロトン及び電子の伝達がスムーズに広範囲で行われる。このため、反応速度及び反応面積が増大して、より高い放電性能を発揮する高分子電解質型燃料電池を実現できる。

【0028】

ただし、図1中の炭素粒子4は、前述のようにその形状が、一次粒子が融着状に結合したアグリゲート構造または、物理的ないし単に二次的に絡み合って生じたアグロメレート構造をもつ。また、燃料電池に一般的に用いられる炭素粒子は、10～50nmの一次粒子からなるアグリゲート構造がさらに凝集した100



～1000nmのアグロメレート粒子を形成し、図1の炭素粒子4は、アグロメレート粒子となる。

#### 【0029】

図2に、上述のアグロメレート粒子と高分子電解質との位置関係の概念図を示した。図2で、(a)は本発明で用いる構造、(b)は従来の構造を示したものである。従来の構造(b)では、燃料電池に一般的に用いられる炭素粒子は、10～50nmの一次粒子20からなるアグリゲート構造がさらに凝集した100～1000nmのアグロメレート粒子21を形成しており、10nm～200nmの細孔22を形成している。従来用いられている重合度約1000のパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの高分子電解質23を用いた場合には、その高分子のサイズが300～400nmであるためアグロメレートの粒子21の細孔22よりも比較的大きく、細孔の内部に担持された多くの触媒粒子3と接触できない。

#### 【0030】

一方、図2の(a)に示した本発明の構成では、高分子電解質23の分子量や重合度は同じであるが、貴金属担持触媒と混合する際の高分子電解質溶液のその高分子電解質のサイズが10～200nmと小さく、アグロメレート粒子21内部の10～200nmの細孔13に入り込むことが可能となり、触媒3と接触することができる。従って、従来よりも飛躍的に触媒の反応面積が増大し、燃料電池の放電特性を向上することができる。

#### 【0031】

以上の本発明の触媒層を用いることによって、高活性な燃料電池およびその電極を作成することができる。さらに詳しくは実施例において具体的に説明する。

#### 【0032】

##### 【実施例】

##### (実施例1)

撥水剤(ダイキン製:ルブロンLDW-40)に、炭素粒子(電気化学工業製:デンカブラック)を、乾燥重量として20重量%混合することで、撥水層インクを作成した。これを電極の基材となるカーボンペーパー(東レ製:TGP H0

60H)の上に塗工し、熱風乾燥機で350℃で加熱乾燥することでガス拡散層を形成した。

#### 【0033】

次に、触媒用インクを作成した。まず、30nmの平均一次粒子径を持つ導電性カーボン粒子であるケッチェンブラックEC（オランダ国、AKZO Chemie社）を用いて、平均粒径約30Åの白金粒子を50重量%担持したものを、空気極側の触媒とした。また、このケッチェンブラックECに、平均粒径約30Åの白金粒子とルテニウム粒子とを、それぞれ25重量%担持したものを燃料極側の触媒とした。

#### 【0034】

次に9重量%の水素イオン伝導性高分子電解質の溶液（旭硝子社製：フレミオン）を、エタノールで0.1重量%に希釈し、これを酢酸ブチルと混合した。このときの混合溶媒の誘電率を平均が10となるようにした。また、この混合液中の水素イオン伝導性高分子電解質の平均粒子径を測定すると32nmであった（測定装置：大塚電子（株）製ダイナミック光散乱高度計DLS-700）。

#### 【0035】

つぎに、上記混合液と上記触媒粉末を混合し、ペースト状することで空気局側の触媒ペーストと燃料極側の触媒ペーストとを作成した。このとき触媒粉末に対してパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの混合重量比は、2種類のペースト共に4%とした。

#### 【0036】

このペーストを前述のガス拡散層の片面と、外寸が20cm×32cmの水素イオン伝導性高分子電解質膜（米国デュポン社製：ナフィオン112）の両面に塗布した。このペーストを塗布した面どうしが重なるように、電解質膜を一對のガス拡散層で挟み込み、ホットプレス法を用いて加圧、加熱して接合することで、MEAとした。このとき、電解質膜の大きさを、ガス拡散層より一回り大きくして、端部でガス拡散層どうしが電氣的に短絡することを防止した。

#### 【0037】

つぎに、作成したMEAの水素イオン伝導性高分子電解質膜の外周部にゴム製

のガスケット板を接合し、冷却水と燃料ガス及び酸化剤ガス流通用のマニホールド穴を形成した。次に、外寸が20cm×32cm、厚みが1.3mm、ガス流路および冷却水流路の深さが0.5mmの樹脂含浸黒鉛板から構成したセパレーターを準備し、セパレーター2枚を用い、MEAシートの一方向の面に酸化剤ガス流路が形成されたセパレーターを、裏面に燃料ガス流路が形成されたセパレーターを重ね合わせ、これを単電池とした。この単電池を2セル積層した後、冷却水路溝を形成したセパレーターでこの2セル積層電池を挟み込み、このパターンを繰り返して100セル積層の電池スタックを作成した。この時、電池スタックの両端部には、ステンレス製の集電板と電気絶縁材料の絶縁板、さらに端板と締結ロッドで固定した。この時の締結圧はセパレーターの面積当たり15kgf/cm<sup>2</sup>とした。このようにして作成した電池を電池Aとした。

## 【0038】

## (実施例2)

9重量%の水素イオン伝導性高分子電解質の溶液（旭硝子社製：フレミオン）をエタノールで5重量%に希釈し、酢酸ブチルと混合した。このときの混合溶媒の誘電率は10となるようにした。また、この混合液中の水素イオン伝導性高分子電解質の平均粒子径を測定すると200nmであった（測定装置：大塚電子（株）製ダイナミック光散乱高度計DLS-700）。この混合液と上記触媒粉末を混合し、ペースト状にすることで空気極側の触媒ペーストと燃料極側の触媒ペーストを作成した。このとき触媒粉末に対してパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの混合重量比は、2種類のペースト共に4%とした。上記の構成以外は実施例1と同一とし、この電池を実施例2の電池Bとした。

## 【0039】

## (実施例3)

9重量%の水素イオン伝導性高分子電解質の溶液（旭硝子社製：フレミオン）をエタノールで0.1重量%に希釈し、水と混合した。このときの混合溶媒の誘電率は50となるようにした。また、この混合液中の水素イオン伝導性高分子電解質の平均粒子径を測定すると30nmであった（測定装置：大塚電子（株）製ダイナミック光散乱高度計DLS-700）。この混合液と上記触媒粉末を混合し、ペ

ペースト状にすることで空気極側の触媒ペーストと燃料極側の触媒ペーストとを作成した。このとき触媒粉末に対してパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの混合重量比は、2種類のペースト共に4%とした。上記の構成以外は実施例1と同一とし、この電池を実施例2の電池Cとした。

【0040】

(実施例4)

9重量%の水素イオン伝導性高分子電解質の溶液（旭硝子社製：フレミオン）をエタノールで5重量%に希釈し、水と混合した。このときの混合溶媒の誘電率は70となるようにした。また、この混合液中の水素イオン伝導性高分子電解質の平均粒子径を測定すると195nmであった（測定装置：大塚電子（株）製ダイナミック光散乱高度計DLS-700）。この混合液と上記触媒粉末を混合し、ペースト状にすることで空気極側の触媒ペーストと燃料極側の触媒ペーストとを作成した。このとき触媒粉末に対してパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの混合重量比は、2種類のペースト共に4%とした。上記の構成以外は実施例1と同一とし、この電池を実施例2の電池Dとした。

【0041】

(比較例1)

9重量%の水素イオン伝導性高分子電解質の溶液（旭硝子社製：フレミオン）と上記触媒粉末を混合し、ペースト状にすることで空気極側の触媒ペーストと燃料極側の触媒ペーストとを作成した。また、この混合液中の水素イオン伝導性高分子電解質の平均粒子径を測定すると300nmであった（測定装置：大塚電子（株）製ダイナミック光散乱高度計DLS-700）。このとき触媒粉末に対してパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの混合重量比は、2種類のペースト共に4%とした。上記の構成以外は実施例1と同一とし、この電池を比較例1の電池Xとした。

【0042】

(比較例2)

9重量%の水素イオン伝導性高分子電解質の溶液（旭硝子社製：フレミオン）を酢酸ブチルと混合した。このときの混合溶媒の誘電率は10となるようにした。

また、この混合液中の水素イオン伝導性高分子電解質の平均粒子径を測定すると 250 nm であった（測定装置：大塚電子（株）製ダイナミック光散乱高度計 DLS-700）。このとき触媒粉末に対してパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの混合重量比は、2 種類のペースト共に 4 % とした。上記の構成以外は実施例 1 と同一とし、この電池を比較例 1 の電池 Y とした。

## 【 0 0 4 3 】

## （比較例 3）

9 重量 % の水素イオン伝導性高分子電解質の溶液（旭硝子社製：フレミオン）を水と混合した。このときの混合溶媒の誘電率は 7 0 となるようにした。また、この混合液中の水素イオン伝導性高分子電解質の平均粒子径を測定すると 250 nm であった（測定装置：大塚電子（株）製ダイナミック光散乱高度計 DLS-700）。このとき触媒粉末に対してパーフルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの混合重量比は、2 種類のペースト共に 4 % とした。上記の構成以外は実施例 1 と同一とし、この電池を比較例 1 の電池 Z とした。

## 【 0 0 4 4 】

## （特性評価）

以上の構成で作成した燃料電池の特性を、以下の方法で評価した。電池 A、B、C、D および X、Y、Z の燃料極に純水素ガスを供給し、空気極に空気をそれぞれ供給した。電池温度を 75℃、燃料ガス利用率（ $U_f$ ）を 70%、空気利用率（ $U_o$ ）を 40% とした。ガス加湿は燃料ガスを 60～70℃、空気を 45～70℃ のバブラーをそれぞれ通して行った。以上の条件で、水素と空気を燃料とする燃料電池の特性を評価し、その結果を図 3 に示した。

## 【 0 0 4 5 】

また、燃料にメタノールを用いたときの特性も評価した。燃料極に液体燃料の代表例として 2 mol / l のメタノール水溶液を温度 60℃ で供給し、電池温度を 75℃、空気利用率（ $U_o$ ）を 40% の条件で、空気を 45～70℃ のバブラーをそれぞれ通して供給し、直接型メタノール燃料電池としての放電試験を行い、その結果を図 4 に示した。

## 【 0 0 4 6 】

図3において、電池A、B、C、DおよびX、Y、Zの放電特性を示した。電流密度 $0.3 \text{ A/cm}^2$ における単電池電圧で示すと、電池A、B、C、DおよびX、Y、Zの電圧は、それぞれ、 $0.790 \text{ V}$ 、 $0.779 \text{ V}$ 、 $0.793 \text{ V}$ 、 $0.782 \text{ V}$ 及び $0.702 \text{ V}$ 、 $0.715 \text{ V}$ 、 $0.720 \text{ V}$ であった。

## 【0047】

実施例である燃料電池A、B、C、Dで用いた高分子電解質は、高分子電解質混合溶液中の高分子電解質の粒子サイズが $30 \sim 200 \text{ nm}$ と、比較例の $250 \sim 300 \text{ nm}$ に比べて小さい。これは図5に示すように実施例1、2および3、4では通常の高分子電解質溶液を希釈し高分子電解質の分子同士を引き離した状態で、溶媒の誘電率をそれぞれ減少、増加させることにより、高分子電解質同士が絡み合うことなく溶媒／粒子間界面張力による収縮作用でそれぞれ親水基側鎖部分を内側に（図5(c)）、疎水基主鎖部分を内側にして（図5(a)）、凝集し球状化したためと考えられる。また実施例1、2、3、4および比較例2、3の結果に示されるように、溶媒の誘電率を増減させる前の高分子電解質濃度も粒子サイズの制御に大きく関与しており、十分に低濃度の高分子電解質溶液にすることにより小径の高分子電解質粒子が得られる。なお比較例1、2、3はそれぞれ図5(b)、(a)-2、(c)-2に示すように高分子電解質数分子が絡み合い凝集していると考えられる。

## 【0048】

高分子電解質が小粒子化したため、実施の形態1の図2(a)に示した様に炭素粒子のアグロメレート細孔内部( $10 \sim 200 \text{ nm}$ )に入り込むことが可能となり、細孔内部の触媒も有効に反応に寄与させることができるようになった。その結果、実施例の電池A、B、C、Dは比較例の電池X、Y、Zに比べて高い放電特性を示した。また、電池B、Dに比べて電池A、Cがより高い放電特性を示したのは、より小径な高分子電解質粒子の方がアグロメレート細孔内部担持された触媒をより有効に反応させることができた効果であった。

## 【0049】

図4において、電池A、B、C、DとX、Y、Zの液体燃料電池としての放電特性を示した。電流密度 $0.2 \text{ A/cm}^2$ における単電池電圧で示すと、電池A

、B、C、DとX、Y、Zの電圧は、それぞれ、0.745V、0.700V、0.749V、0.705V及び0.450V、0.513V、0.518Vであった。

## 【0050】

図4のように、図3に示した水素-空気燃料電池の効果は、液体燃料電池にも同様の効果を示した。

## 【0051】

なお、上述の実施例で用いたパーフルオロスルホン酸ポリマー系高分子電解質をスルホン酸基を有する芳香族系および脂肪族系ポリマーに変え、これ以外は同一の構成で電池を作成し、同一の条件で評価したところ、高分子電解質の分子量、重合度、粒子径、ならびに炭素粒子の細孔構造の相関に関して、上述の作用効果と同一の結果を得た。

## 【0052】

スルホン酸基を有する芳香族系ポリマーおよび脂肪族系の代表例として、ポリチオフェニレンスルホン酸とポリアニリンの複合ポリマ、ポリジフェニルアミン、ポリフェニレン誘導体 {poly(4-phenoxybenzoyl-1,4-phenylen)}、ポリ(ペンゾイミダゾール)-ブタンスルホン酸、ポリ(サイラミン)、スチレン/エチレン-ブチレン/スチレントリブロックコポリマー、ポリエーテルエーテルケトンなどを用いた。

## 【0053】

また、本実施例の高分子電解質はフッ素系材料より、汎用性のある種々のプロセスで作成可能であるので材料コストが安いという利点があった。さらに、使用済み燃料電池を分解処理する場合、焼成による触媒金属回収工程などでフッ酸等の非常に腐食性のある分解生成物が発生しないため、リサイクルしやすく、そのコストも低減できるという利点を有していた。従って、材料の製造から分解・リサイクルまでの総コストが低減できた。

## 【0054】

なお、上述の実施例において燃料の一例として、水素とメタノールを用いたが、水素は改質水素として炭酸ガスや窒素、一酸化炭素などの不純物を含む燃料に

においても同様の結果が得られ、メタノールの代わりにエタノール、ジメチルエーテルなどの液体燃料およびその混合物を用いても同様の結果が得られた。また、液体燃料はあらかじめ蒸発させ、上記として供給してもよい。

【 0 0 5 5 】

さらに、本発明の固体高分子電解質と電極との接合体を用いて、酸素、オゾン、水素などのガス発生機やガス精製機及び酸素センサ、アルコールセンサなどの各種ガスセンサーへの応用も効果があった。

【 0 0 5 6 】

【発明の効果】

以上、実施例の説明から明らかなように、本発明による燃料電池および電極の構成によって、高分子電解質と触媒を十分にかつ均一に接触させ、電極内部の反応面積を増大して、高い放電性能と低コストな高分子電解質型燃料電池、液体燃料電池を実現することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例における膜電極接合体の断面を示す概略図

【図 2】

本発明の実施例と比較例における炭素粒子のアグロメレート構造と高分子電解質の関係を示す概念図

【図 3】

本発明の実施例の燃料電池の第 1 の電圧－電流特性を示す図

【図 4】

本発明の燃料電池の第 2 の電圧－電流特性を示す図

【図 5】

本発明の実施例で用いた高分子電解質の状態を示した模式図

【符号の説明】

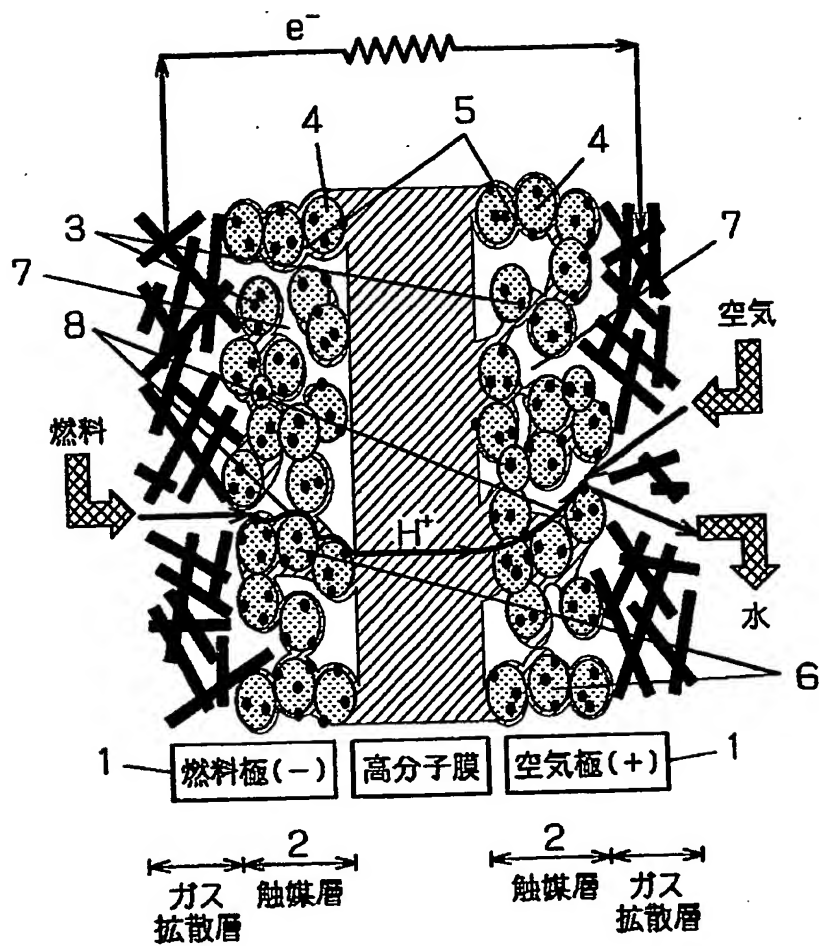
- 1 電極
- 2 触媒層
- 3 触媒微粒子



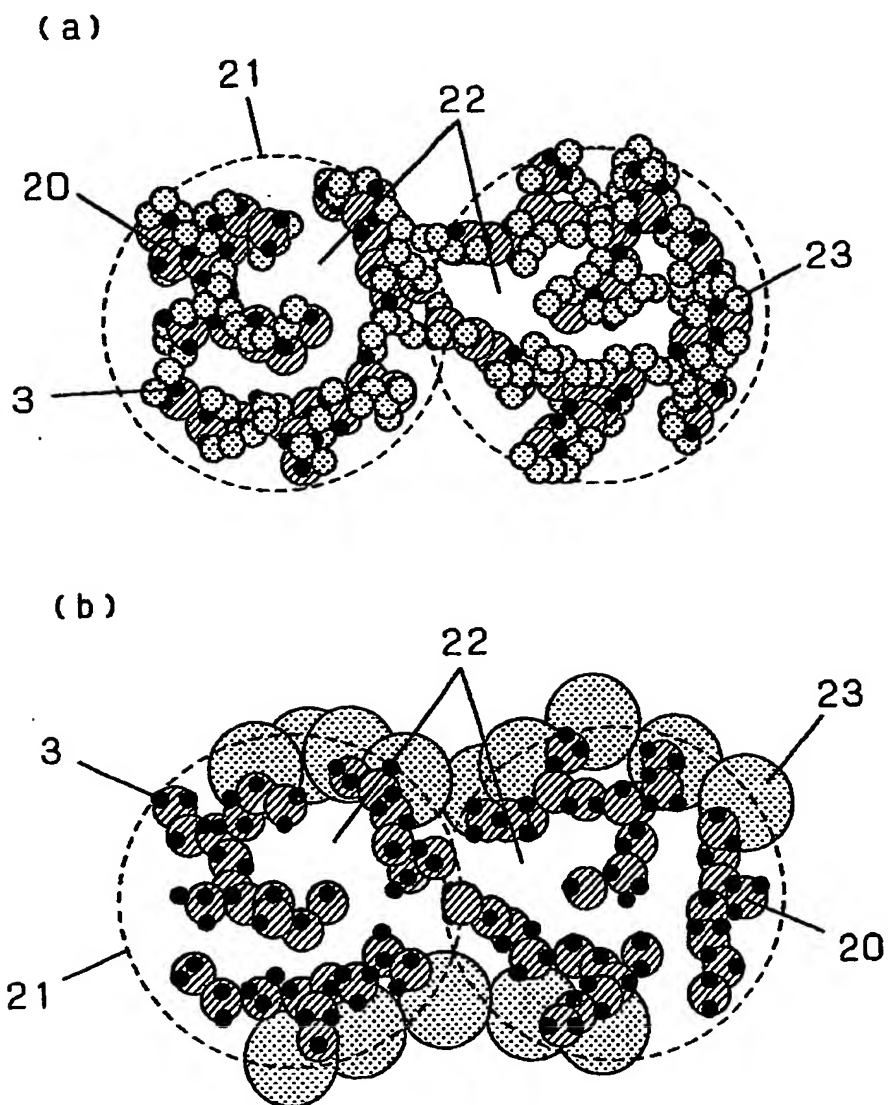
- 4 炭素粒子
- 5 高分子電解質
- 6 電子チャネル
- 7 ガスチャネル
- 8 プロトンチャネル
- 9 ガス拡散層
- 10 高分子電解質膜
- 20 一次粒子
- 21 アグロメレート粒子
- 22 細孔
- 23 高分子電解質
- 50 高分子電解質分子の側鎖親水基
- 51 高分子電解質分子の疎水主鎖

【書類名】 図面

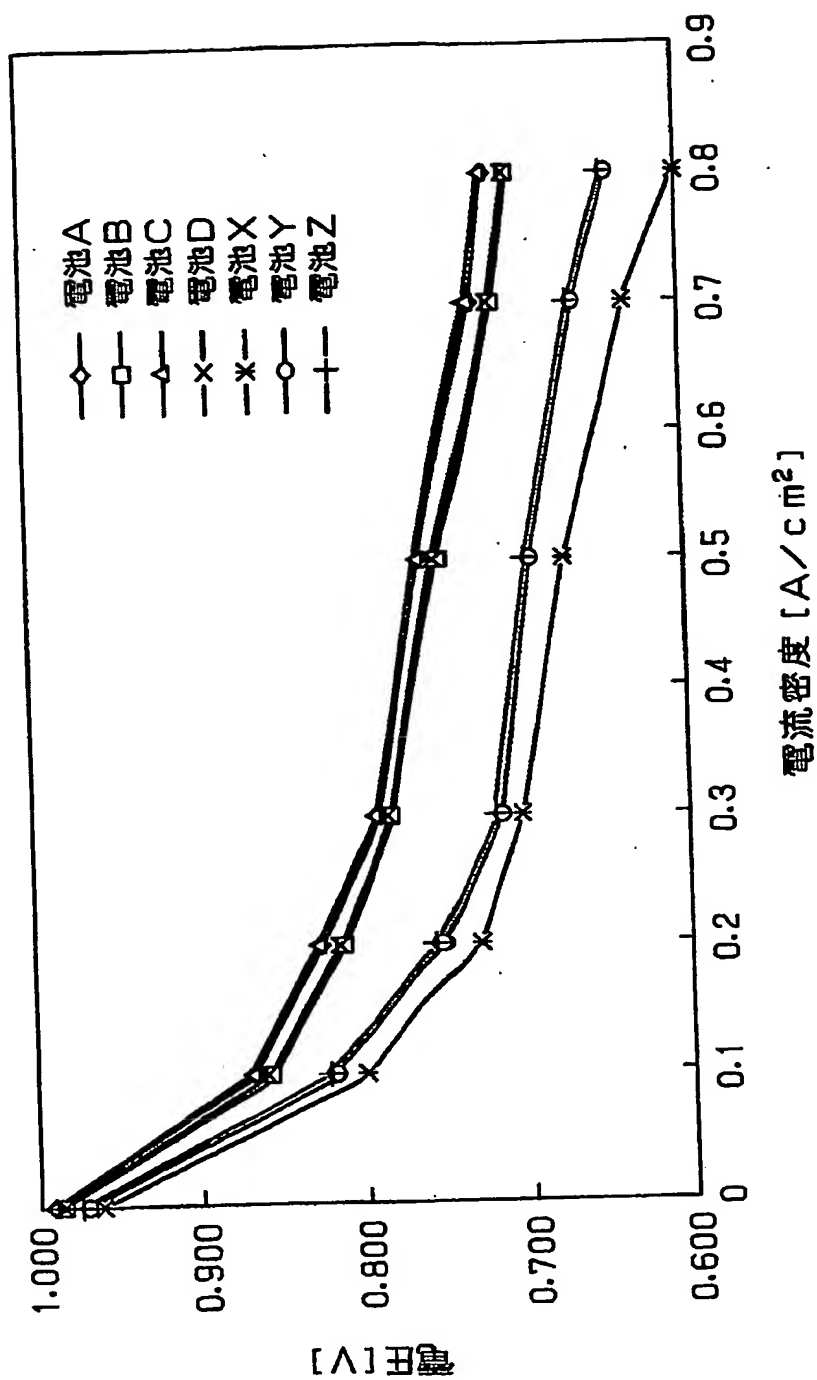
【図1】



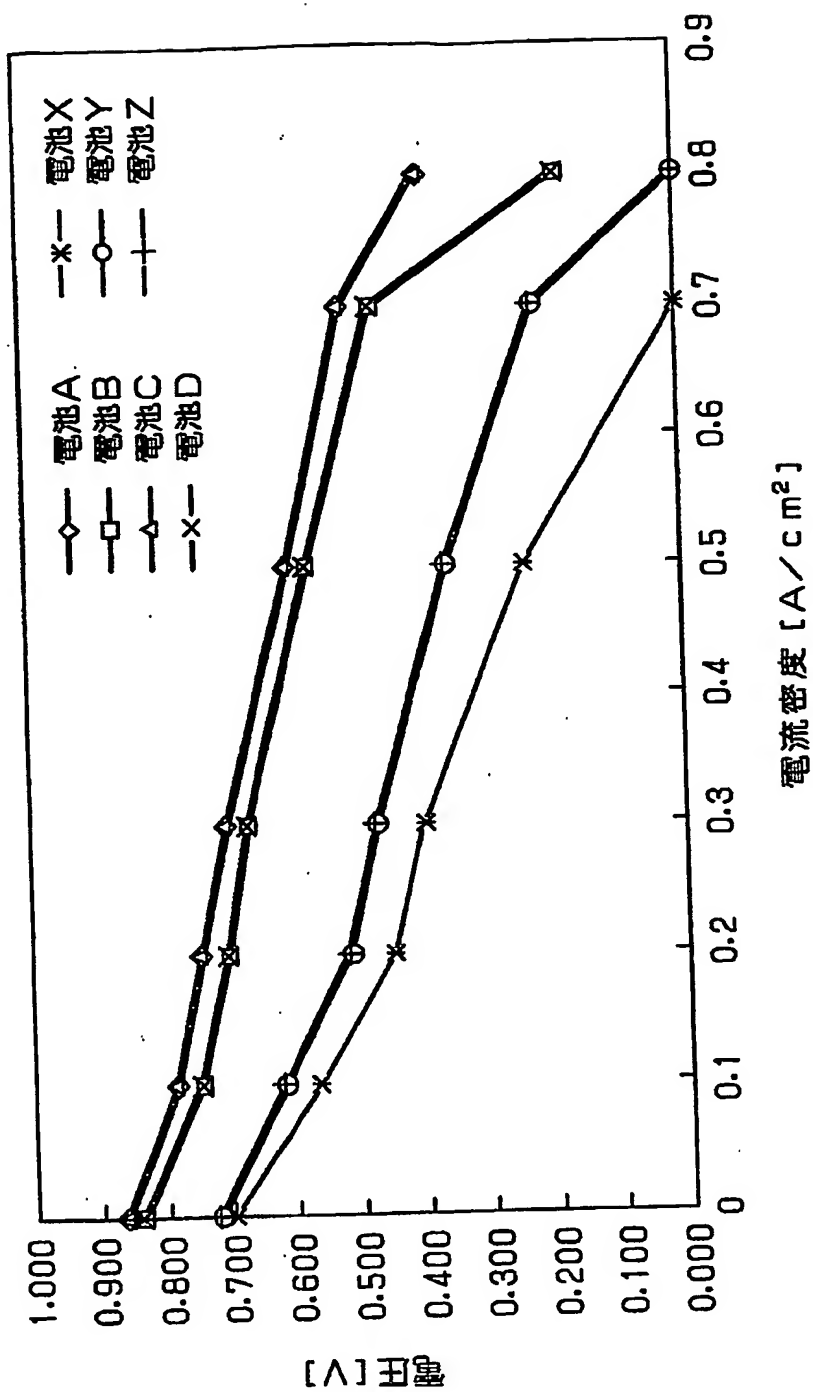
【図2】



【図3】

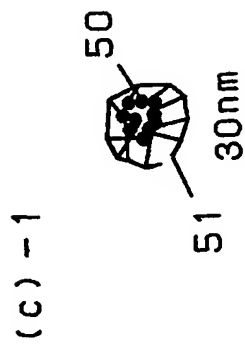


【図4】

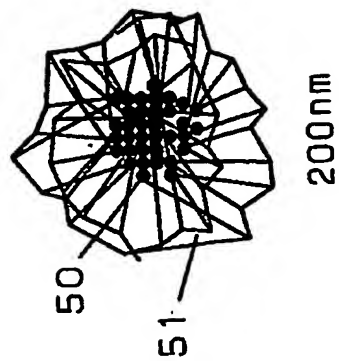


【図5】

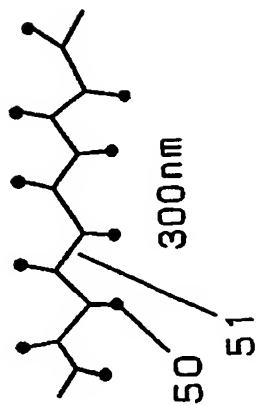
(c)  $25 \leq e \leq 80$



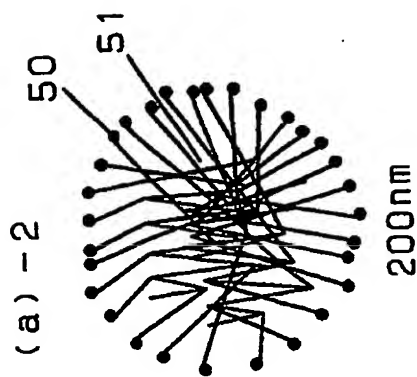
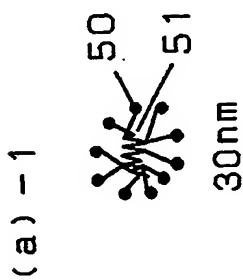
(c) - 2



(b)  $15 \leq e \leq 25$



(a)  $5 \leq e \leq 15$



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子電解質と触媒を十分にかつ均一に接触させ、電極内部の反応面積を増大して、より高い性能を発揮する固体高分子型燃料電池、液体燃料電池および電極を提供することを目的とする。

【解決手段】 高分子電解質の溶液中における存在状態を最適化することによって高分子電解質の粒子径を制御し、炭素粒子の形成するアグロメレート of 細孔や炭素粒子の一次粒子の細孔サイズと調和させることによって、高分子電解質と触媒を十分にかつ均一に接触させ、電極内部の反応面積を増大して、より高い性能を発揮する固体高分子型燃料電池、液体燃料電池および電極。

【選択図】 図2

特2000-249353

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社



10/089,814

PCT/JP01/06716

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

03.08.01

REC'D 21 SEP 2001

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-248931

出 願 人

Applicant(s):

松下電器産業株式会社

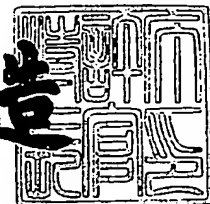
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月31日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3078772

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033720148

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/86  
H01M 4/88  
H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 安本 栄一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 山本 雅夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 古佐小 慎也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 内田 誠

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 吉田 昭彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

特 2 0 0 0 - 2 4 8 9 3 1

【氏名】 森田 純司

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905716

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒粉末、高分子電解質および分散媒からなる電極インクを高分子電解質膜の両側に塗工し、前記分散媒を除去して触媒層-電解質膜接合体を形成する工程を有する高分子電解質型燃料電池の製造方法において、前記分散媒の表面張力が、前記高分子電解質膜の臨界表面張力よりも小さいことを特徴とする高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項2】 触媒粉末、高分子電解質および分散媒からなる電極インクを基材シートに塗工し、前記分散媒を除去して基材シート上に触媒層を形成する工程、および高分子電解質膜の両側に前記触媒層を転写することにより、触媒層-電解質膜接合体を形成する工程を有する高分子電解質型燃料電池において、前記分散媒の表面張力が、前記基材シートの臨界表面張力よりも小さいことを特徴とする高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項3】 転写される前の触媒層の臨界表面張力が、高分子電解質膜の臨界表面張力よりも小さい請求項2記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項4】 前記基材シートの臨界表面張力が、 $20 \sim 45 \text{ dyne/cm}$ である請求項2または3記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項5】 前記分散媒が、少なくとも有機溶媒を含んでいる請求項1～4のいずれかに記載の高分子電解質型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子電解質型燃料電池の製造方法、特に電極の触媒層の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

高分子電解質型燃料電池の電極としては、一般的に触媒層を多孔質導電性電極基材上に形成したものが用いられる。通常、これらの触媒層は、貴金属を担持し

た炭素粉末と、高分子電解質の分散液と、水やイソプロピルアルコールなどの有機溶媒とを混合してインク化し、得られた電極インクをスクリーン印刷法やスプレー法を用いて電極基材となるカーボンペーパー上に塗工して形成するのが一般的である。このようにして作製された電極基材および触媒層からなる電極は、高分子電解質膜を挟んでホットプレスにより接合され、電極-電解質膜接合体となる。

## 【0003】

一方、高分子電解質膜に直接電極インクを塗工して触媒層-電解質膜接合体を形成する方法も試られている。しかしこの場合、高分子電解質膜上で電極インクが弾かれてしまい、均一に塗工できないという問題がある。また、高分子フィルムなどの基材シート上に触媒層を形成した後に、これを高分子電解質膜に転写し、触媒層-電解質膜接合体を形成する方法もある。しかし、この場合も電極インクが基材シート上で弾かれてしまい、均一に塗工できない場合がある。また、電極インクを基材シート上に均一に塗工できたとしても、乾燥して分散媒を除去すると、触媒層にクラックが発生したり、高分子電解質膜への転写時に触媒層の一部が転写できなかったりする、という問題がある。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

高分子電解質膜に直接触媒層を形成する場合、電極インクと高分子電解質膜との親和性が良くなければ、電極インクが弾かれてしまい、均一な塗工が困難になる。また、基材シート上に触媒層を形成した後に、これを高分子電解質膜に転写する場合、電極インクの塗工性のみならず、高分子電解質膜への触媒層の転写性もよくなければならない。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の高分子電解質型燃料電池の製造方法は、触媒粉末、高分子電解質および分散媒からなる電極インクを高分子電解質膜の両側に塗工し、前記分散媒を除去して触媒層-電解質膜接合体を形成する工程を有する高分子電解質型燃料電池の製造方法において、前記分散媒の表面張力が、前記高分子電解質膜の臨界表面

張力よりも小さいことを特徴とする。前記分散媒は、少なくとも有機溶媒を含んでいることが望ましい。

## 【0006】

本発明の高分子電解質型燃料電池の製造方法は、また、触媒粉末、高分子電解質および分散媒からなる電極インクを基材シートに塗工し、前記分散媒を除去して基材シート上に触媒層を形成する工程、および高分子電解質膜の両側に前記触媒層を転写することにより、触媒層-電解質膜接合体を形成する工程を有する高分子電解質型燃料電池の製造方法において、前記分散媒の表面張力が、前記基材シートの臨界表面張力よりも小さいことを特徴とする。ここでも前記分散媒は、少なくとも有機溶媒を含んでいることが望ましい。

## 【0007】

高分子電解質膜に転写される前の基材シート上に形成された触媒層の臨界表面張力は、高分子電解質膜の臨界表面張力よりも小さい方が望ましい。また、基材シートの臨界表面張力は、 $20 \sim 45 \text{ dyne/cm}$  ( $1 \text{ dyne} = 10 \mu\text{N}$ ) であることが望ましく、基材シートは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートおよびポリカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも1種からなることが望ましい。

## 【0008】

## 【発明の実施の形態】

固体表面の濡れ性は、固体と液体の表面張力の関係で決まると考えられている。具体的には、液体の表面張力 ( $\gamma_L$ ) が、固体の臨界表面張力 ( $\gamma_c$ ) よりも小さい場合 ( $\gamma_L < \gamma_c$  の場合)、固体表面が液体で濡れやすくなる。逆に、 $\gamma_c < \gamma_L$  の場合、固体表面が液体を弾く現象がみられる。本発明の製造方法は、高分子電解質膜または基材シートの濡れ性を好適な範囲に制御することにより、電極インクの塗工性を向上させ、触媒層の転写を容易に行えるようにしたものである。

## 【0009】

高分子電解質膜に電極インクを塗工する場合、高分子電解質膜の臨界表面張力は、電極インクの分散媒の表面張力の1.2倍以上であることが好ましい。

【0010】

また、基材シートに電極インクを塗工して基材シート上に触媒層を形成し、得られた触媒層を高分子電解質膜に転写する場合、触媒層の転写は、基材シートの臨界表面張力が低い方が容易になるので、電極インクの塗工性がよくなるからといって、基材シートの臨界表面張力が高い程よいというわけではない。従って、基材シートの臨界表面張力は、電極インクの分散媒の表面張力の1.1倍以上であることが好ましい。

【0011】

従来、電極インク中の分散媒としては、純水が多く用いられていたが、純水の表面張力は72dyne/cmと高いため、電極インクの表面張力を高分子電解質膜や基材シートより小さくすることが困難である。そこで、有機溶媒を含む分散媒を用いることが好ましい。分散媒に有機溶媒を含ませると電極インクの表面張力を著しく低下させることができる。また、水を用いずに有機溶媒を単独で用いてもよい。

有機溶媒としては、表面張力が低く、乾燥し易いなどの点からイソプロピルアルコール（2-プロパノール）を用いることが好ましい。

【0012】

基材シート上に形成された触媒層は、その臨界表面張力が高分子電解質膜の臨界表面張力よりも小さいと転写が容易になる。これは、触媒層の臨界表面張力が高分子電解質膜の臨界表面張力よりも小さいと、基材シートと触媒層との接着力よりも、高分子電解質膜と触媒層との接着力の方が強くなるためと考えられる。

【0013】

電極インクを基材シートに塗工して一旦基材シート上に触媒層を形成し、得られた触媒層を高分子電解質膜に転写する場合、特に基材シートの臨界表面張力が20～45dyne/cmである場合に、電極インクの塗工性が良好で、かつ、触媒層の高分子電解質膜への転写も容易となる。

【0014】

【実施例】

以下、実施例に基づいて、本発明の高分子電解質型燃料電池の製造方法について

、図面を参照しながら述べる。

【0015】

# 〈実施例1〉

電極インクを高分子電解質膜の両側に直接塗工して触媒層-電解質膜接合体を形成する方法について検討した。まず、使用する高分子電解質膜の臨界表面張力を測定した。測定は、固体表面の表面張力測定に一般的に使用されるZisman法を用いた。すなわち各種表面張力の標準溶液を用いてZismanプロットを行い、 $\cos \theta = 1.0$ の時の表面張力（臨界表面張力）を求めた。高分子電解質膜にはパーフルオロカーボンスルホン酸からなる膜であるNafion 112（デュポン社製）を使用した。この高分子電解質膜の臨界表面張力は31 dyne/cmであった。

【0016】

次に、電極インクを調製した。分散媒としては先の高分子電解質膜の臨界表面張力よりも小さい2-プロパノール（表面張力：21 dyne/cm）を使用した。触媒粉末としては白金を担持した炭素粉末（白金：40重量%、炭素粉末：60重量%）を使用した。高分子電解質としては5%のNafion分散液（アルドリッチ社製）から分散媒成分を除去して得たパーフルオロカーボンスルホン酸を使用した。触媒粉末9.6g、高分子電解質5.1gおよび2-プロパノール85.3gをボールミルにより混合し、電極インクAを得た。

【0017】

また、触媒粉末として白金ルテニウムを担持した炭素粉末（白金ルテニウム：50重量%、炭素粉末：50重量%）を用いたこと以外、電極インクAと同様にして、電極インクBを得た。

【0018】

また、比較のために、分散媒として水（表面張力：73 dyne/cm）を用いたこと以外、電極インクAおよびBと同様にして、それぞれ電極インクCおよび電極インクDを得た。

【0019】

次いで、得られたインクを高分子電解質膜上にスクリーン印刷法で塗工し、触



媒層－電解質膜接合体を作製した。まず、所定の大きさの高分子電解質膜をスクリーン印刷機にセットし、膜上に電極インクAを塗工した。この時、スクリーンはステンレス鋼製の200メッシュのものを使用した。これを60℃に設定された乾燥器中で乾燥させた後、膜の反対側に電極インクBを塗工することによって触媒層－電解質膜接合体ABを得た。

## 【0020】

また、電極インクCおよびDを用いたこと以外、触媒層－電解質膜接合体ABと同様にして、触媒層－電解質膜接合体CDを得た。

## 【0021】

なお、電極インクAおよびBを用いた場合、スクリーン印刷時に高分子電解質膜上にインクを均一に塗工できたが、電極インクCおよびDを用いた場合、高分子電解質膜上でインクが弾かれ、均一に塗工することができなかった。

## 【0022】

得られた触媒層－電解質膜接合体ABおよびCDの両側にカーボンペーパー（東レ（株）製のTGP-H-120）と所定のシール材を配して単電池を構成した。そして、電極インクAまたはCを塗工した面が空気極側に、電極インクBまたはDを塗工した面が燃料極側になるようにして、単電池試験装置にセットし、電池特性を調べた。単電池の燃料極には二酸化炭素25%および一酸化炭素50ppmを含む水素ガスを、空気極に空気を流し、電池温度を80℃、燃料利用率を80%、空気利用率を40%、水素ガスの露点を75℃、空気の露点を60℃に設定した。

## 【0023】

図1に、それぞれの単電池の電流－電圧特性を比較して示した。図1は、触媒層－電解質膜接合体ABを用いた単電池の特性（曲線a）が、触媒層－電解質膜接合体CDを用いた単電池の特性（曲線b）よりも優れていることを示している。この違いは、得られた触媒層の均一性に起因するものと考えられる。

## 【0024】

以上より、本発明によれば、電極インク中の分散媒の表面張力を高分子電解質膜の臨界表面張力よりも小さくすることにより、優れた高分子電解質型燃料電池

を提供できることが示された。また、高分子電解質膜の臨界表面張力と電極インク中の分散媒の表面張力を把握することにより、電極インクの塗工性を把握できるため、塗工時のインクの管理が容易に行え、高価な電極インクを無駄にすることがなくなるという利点もある。

【0025】

#### 《実施例2》

電極インクを基材シートに塗工して触媒層を形成後、これを高分子電解質膜に転写する方法について検討した。電極インクとしては、実施例1で使用した電極インクAおよびBを用いた。基材シートとしては、電極インク中の2-プロパノールの表面張力よりも大きな臨界表面張力を有するポリエチレンテレフタレート（臨界表面張力： $43 \text{ dyne/cm}$ ）のフィルムを使用した。

【0026】

インクAおよびBを、図2に示す塗工装置1を用いて、基材シート上に塗工し、触媒層を形成した。基材シートの厚さは $50 \mu\text{m}$ である。タンク2には、まず、電極インクAを入れ、塗工装置1の巻出し部3から基材シート4を送りだし、塗工ロール5の上部でインクの塗工を行い、触媒層付きフィルムAを得た。図2中、6で示される電極インクAは、タンク2からスリット状のノズル7を経て基材シート4上に塗布される。この時、ノズル7と基材シート4とのギャップは $50 \sim 250 \mu\text{m}$ 、基材シートの送り速度は $1 \text{ m/分}$ に設定した。触媒層付きフィルムAは、温度 $100^\circ\text{C}$ 、風量 $10 \text{ m}^3/\text{分}$ に設定された乾燥室8に送ることにより、分散媒成分を除去した。その後、触媒層付きフィルムAはガイドロール9を介して巻き取り部10で巻き取った。

【0027】

次に、タンク2に電極インクBを入れて基材シート上に先と同様に塗工を行い、触媒層付きフィルムBを得た。

【0028】

また、比較のために、実施例1で用いた電極インクCおよびDを用いたこと以外、触媒層付きフィルムAおよびBと同様にして、触媒層付きフィルムCおよびDを得た。

## 【0029】

なお、電極インクAおよびBを使用した場合、塗工時に電極インクの弾きや偏りがなく、均一な塗工ができた。しかし、水を分散媒とする電極インクCおよびDを用いた場合、電極インクの弾きや偏りが見られ、また、乾燥時に触媒層にクラックが発生した。

## 【0030】

次いで、触媒層付きフィルムAおよびBの間に高分子電解質膜(Nafion 112)を挟み、ホットローラを用いて各触媒層を高分子電解質膜上に転写し、ポリエチレンテレフタレートフィルムを取り外して、触媒層-電解質膜接合体AB'を得た。ホットローラの温度は100℃、圧力は $3 \times 10^7$  Paで行った。このとき、転写は良好に行うことができ、触媒層の一部が転写されずにポリエチレンテレフタレートのフィルムに残ることはなかった。

## 【0031】

一方、触媒層付きフィルムCおよびDを用いて、触媒層-電解質膜接合体AB'と同様にして、触媒層-電解質膜接合体CD'を作製したところ、触媒層の一部が膜から脱落したり、触媒層の一部が転写されずにフィルム上に残ったりした。

## 【0032】

触媒層-電解質膜接合体AB'およびCD'を実施例1と同様に単電池試験装置にセットして、電池特性を調べた。単電池の作製方法、電池動作条件等は実施例1と同じにした。その結果、触媒層-電解質膜接合体AB'を用いた単電池は、触媒層-電解質膜接合体CD'を用いた単電池よりも高い特性を示すことが分かった。

## 【0033】

次に、電極インクAの高分子電解質量を半分にしたこと以外、電極インクAと同様にして、電極インクEを得た。そして、先と同様にして、ポリエチレンテレフタレートのフィルム上に塗工し、触媒層付きフィルムEを得た。このとき塗膜に弾きや塗りムラは見られなかった。しかし、高分子電解質膜に触媒層付きフィルムBとともに転写したところ、触媒層付きフィルムEの触媒層の一部がフィル

ム側に残り、均一に転写することができなかった。

#### 【0034】

そこで、分散媒除去後の触媒層付きフィルムAと触媒層付きフィルムEの触媒層の臨界表面張力を、実施例1と同様に、Zisman法を用いて測定したところ、触媒層付きフィルムAの触媒層の臨界表面張力は、高分子電解質膜の臨界表面張力よりも小さい $29 \text{ dyne/cm}$ であったのに対し、触媒層付きフィルムEの触媒層の臨界表面張力は $35 \text{ dyne/cm}$ であった。このことから、分散媒除去後の触媒層の臨界表面張力が、高分子電解質膜の臨界表面張力よりも小さい方が、転写性が良好であることがわかる。

#### 【0035】

これらの結果より、本発明によれば、電極インク中の分散媒の表面張力を基材シートの臨界表面張力よりも小さくすることにより、優れた高分子電解質型燃料電池を提供できることが示された。

#### 【0036】

本実施例では、基材シートとしてポリエチレンテレフタレートフィルムを用いたが、ポリプロピレン、ポリ-4-メチルペンテン-1などのフィルムを用いてもよく、特に限定されるものではない。また、基材シートの表面をコロナ放電処理したり、他の材料をコートすることにより、臨界表面張力を調整したフィルムを用いることもできる。

#### 【0037】

##### 〈実施例3〉

基材シートとして、表1に示す高分子フィルムを使用し、これらのフィルム上に実施例2と同様にして電極インクAおよびBを塗工し、得られた触媒層を高分子電解質膜に転写して、インクの塗工性と触媒層の転写性を調べた。また、得られた触媒層-電解質膜接合体を、実施例2と同様に単電池にセットし、電池特性を調べた。表1には、各フィルムの臨界表面張力と、得られた電池特性のうちの $0.3 \text{ A/cm}^2$ における電池電圧を示す。

#### 【0038】

ポリテトラフルオロエチレンのフィルムを用いた場合、臨界表面張力が電極イ

ンク中の分散媒成分である2-プロパノールの表面張力よりも小さいため、電極インクの弾きや偏りが起こり、インクをフィルム上に均一に塗工することができなかった。これに対してナイロン-6, 6を用いた場合、電極インクの塗工性は良好であったが、触媒層の転写時にフィルム側に触媒層の一部が残ってしまった。これは、インクの塗工性が良好である反面、フィルムと触媒層との密着性が強くなりすぎたためと考えられる。

## 【0039】

また、表1に示すように、ポリテトラフルオロエチレンとナイロン-6, 6のフィルムを用いた場合、 $0.3 \text{ A/cm}^2$ における電池電圧は、その他のフィルムを用いた場合に比べて電池電圧がかなり低くなっている。

## 【0040】

【表1】

フィルムの材料	臨界表面張力 ( $\text{dyne/cm}$ )	電池電圧 (V)
ポリテトラフルオロエチレン	18	0.668
ポリ-4-メチルペンテン-1	24	0.741
ポリプロピレン	29	0.730
ポリエチレン	31	0.744
ポリカーボネート	43	0.735
ナイロン-6, 6	46	0.656

## 【0041】

これらの結果より、本発明によれば、臨界表面張力が $20 \sim 45 \text{ dyne/cm}$ の基材シートを用いることにより、優れた高分子電解質型燃料電池を提供できることが示された。なお、ポリテトラフルオロエチレンやナイロン-6, 6のフィルムでも、表面改質や表面処理を行うことにより、その臨界表面張力を調整すれば、本発明に適用できる。また、金属薄膜シート、多孔質シート、2種の高分子シートのラミネート品等を用いることもできる。

## 【0042】

## 【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、電極インク中の分散媒の表面張力が、高分子

電解質膜や基材シートの臨界表面張力よりも小さいため、従来よりも電極インクの塗工性、触媒層の転写性が良好となる。また、インクの分散媒が有機溶媒を含んでいる場合や基材シートの臨界表面張力が20～45dyne/cmである場合等には、特に電極インクの塗工性と触媒層の転写性とのバランスを良好にすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例1で用いた単電池の電池特性を示す図である。

【図2】

本発明の実施例2で用いた塗工装置を示す図である。

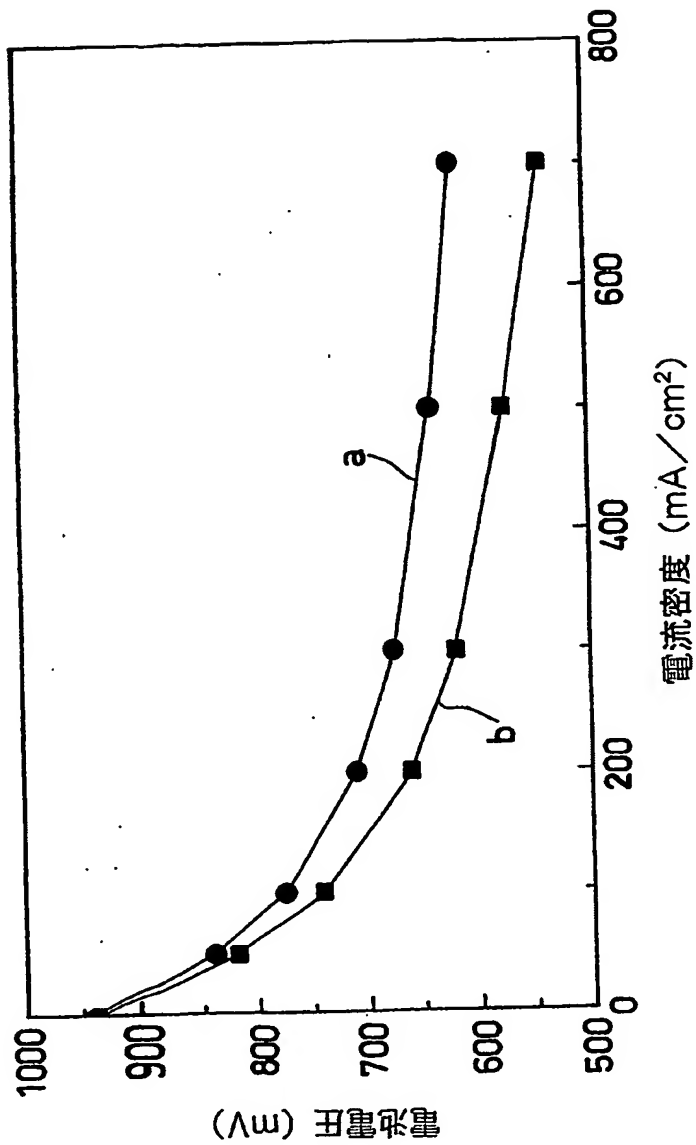
【符号の説明】

- 1 塗工装置
- 2 タンク
- 3 巻出し部
- 4 基材シート
- 5 塗工ロール
- 6 電極インク
- 7 ノズル
- 8 乾燥室
- 9 ガイドロール
- 10 巻き取り部

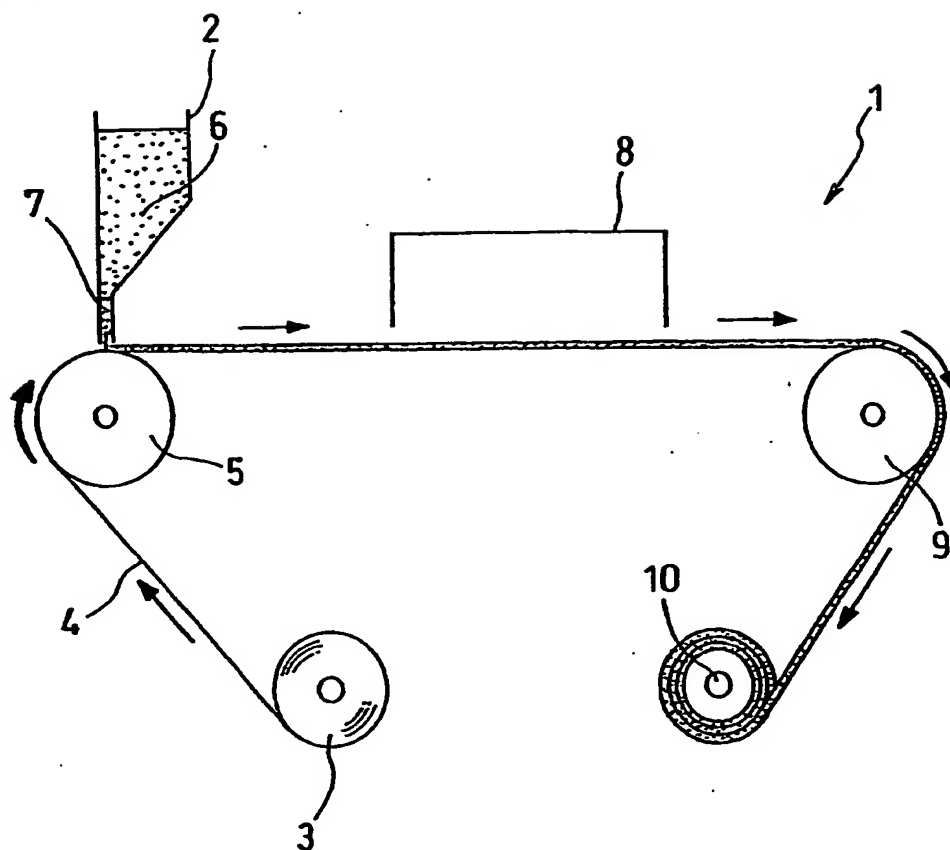
【書類名】

図面

【図1】



【図2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高分子電解質型燃料電池の製造方法において、高分子電解質膜や基材シートの臨界表面張力と電極インク中の分散媒の表面張力を制御することにより、電極インクの塗工および触媒層の転写を良好にする。

【解決手段】 電極インクを高分子電解質膜の両側に塗工し、電極インク中の分散媒を除去して触媒層-電解質膜接合体を形成する工程、または電極インクを基材シートに塗工し、電極インク中の分散媒を除去して触媒層を形成する工程と高分子電解質膜の両側に前記触媒層を転写することにより、触媒層-電解質膜接合体を形成する工程とを有する高分子電解質型燃料電池の製造方法において、前記分散媒の表面張力を、前記高分子電解質膜または基材シートの臨界表面張力よりも小さくする。

【選択図】 なし

特2000-248931

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-248931
受付番号	50001051993
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年 8月21日

<認定情報・付加情報>  
【提出日】

平成12年 8月18日

次頁無

特2000-248931

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社

10/089, 814

PCT/JP01/06716

03.08.01

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 21 SEP 2001	
WIPO	PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 8月18日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-248366

出 願 人  
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

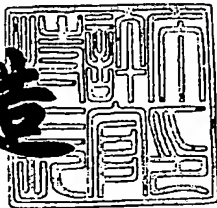


**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月31日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3078768

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033720170

【提出日】 平成12年 8月18日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 内田 誠

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 安本 栄一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 吉田 昭彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 森田 純司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 酒井 修

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用膜電極接合体とその製造法及びこれを用いた燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素イオン伝導性高分子電解質膜の両面に触媒層を接合した燃料電池用膜電極接合体であって、少なくとも一方の前記触媒層の表面の 85° 光沢度が、J I S - Z 8 7 4 1 評価法で 2 0 % 以上であることを特徴とする燃料電池用膜電極接合体。

【請求項 2】 触媒粒子を担持した炭素粒子と、水素イオン伝導性高分子電解質と、溶媒とを混合し、触媒インクを作成する行程と、前記触媒インク中の触媒粒子を担持した炭素粒子の粒度分布を、メジアン径が 0. 1  $\mu$  m 以上で 3 以下  $\mu$  m の範囲に分散させる分散行程と、前記分散行程を行った前記触媒インクを導電性基体または前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に塗工する行程とを有することを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用膜電極接合体の製造法。

【請求項 3】 触媒粒子を担持した炭素粒子は、親水処理が施されていることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用膜電極接合体の製造法。

【請求項 4】 請求項 1 記載の燃料電池用膜電極接合体を構成要素とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料として純水素、あるいはメタノールまたは化石燃料からの改質水素、もしくはメタノール、エタノール、ジメチルエーテルなどの液体燃料を直接使い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池に関するものであり、とくに固体高分子を電解質に用いた燃料電池に関し、特にその電極に関する。

【0 0 0 2】

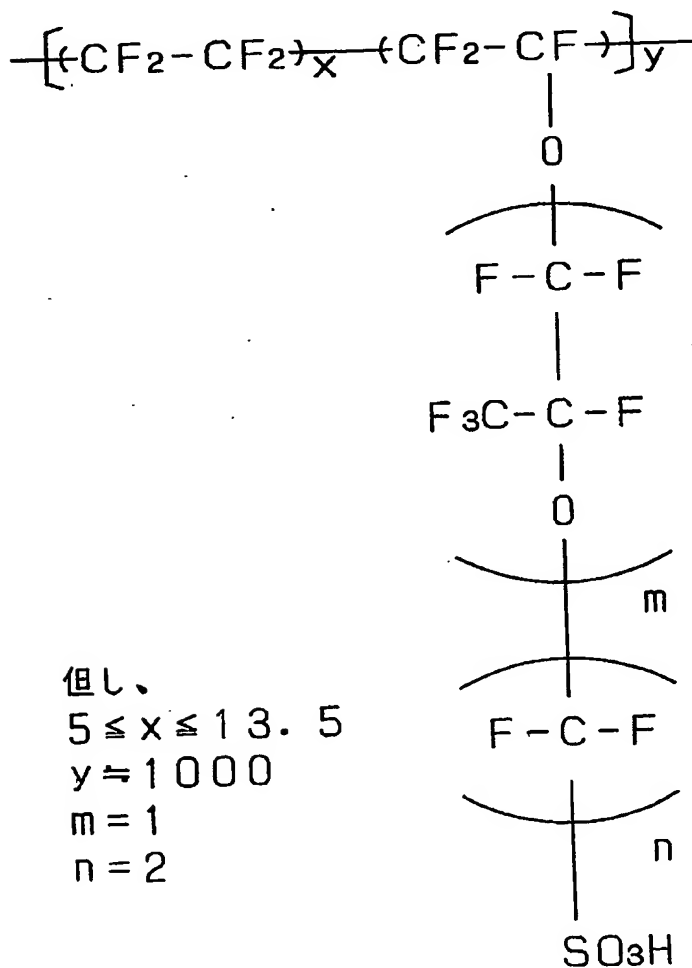
【従来の技術】

まず、従来の固体高分子型燃料電池の一般的な構成を説明する。高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと、空気など酸素を含有する酸化

剤ガスとを、電気化学的に反応させることで、電力と熱とを同時に発生させるものである。図1に示したようにその構造は、まず、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜11の両面に、白金系の金属触媒を担持した炭素微粉末を触媒体とし、これに水素イオン伝導性高分子電解質を混合したもので触媒反応層12を形成する。現在、高分子電解質膜11としては、化1に示した化学構造を持つパーフルオロスルホン酸が一般的に使用されている。次に、この触媒反応層の外面に、燃料ガスの通気性と、電子導電性を併せ持つ、例えば撥水処理を施したカーボンペーパーで拡散層13を形成する。この触媒反応層を単独で、もしくは拡散層とを合わせて電極14と呼ぶ。

【0003】

【化1】





## 【0004】

次に、供給する燃料ガスが外にリークしたり、二種類の燃料ガスが互いに混合しないように、電極の周囲には高分子電解質膜を挟んでガスシール材やガスケットを配置する。このシール材やガスケットは、電極及び高分子電解質膜と一体化してあらかじめ組み立て、これを、MEA（電解質膜電極接合体）15と呼ぶ。

## 【0005】

次に、図2において、MEAの外側にはこれを機械的に固定するための導電性のセパレータ板21を配置する。セパレータ板21のMEA15と接触する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路22を形成する。ガス流路はセパレータ板と別に設けることもできるが、セパレータの表面に溝を設けてガス流路とする方式が一般的である。このように、一対のセパレータ21でMEA15を固定し、片側のガス流路に燃料ガスを供給し、他方のガス流路に酸化剤ガスを供給することで0.8V程度の起電力を発生させることが出来る。一対のセパレータでMEAを固定したものを単電池23と呼ぶ。しかし、通常、燃料電池を電源として使うとき、数ボルトから数百ボルトの電圧を必要とする。このため、実際には、単電池23を必要とする個数だけ直列に連結する。このとき、セパレータ21の裏表の両面にガス流路22を形成し、セパレータ/MEA/セパレータ/MEAの繰り返しで、直列の連結構成にする。

## 【0006】

ガス流路に燃料ガスを供給するためは、燃料ガスを供給する配管を、使用するセパレータの枚数に分岐し、その分岐先を直接セパレータ状の溝につなぎ込む配管治具が必要となる。この治具をマニホールドと呼び、上記のような燃料ガスの供給配管から直接つなぎ込むタイプを外部マニホールドと呼ぶ。このマニホールドには、構造をより簡単にした内部マニホールドと呼ぶ形式のものがある。内部マニホールドとは、ガス流路を形成したセパレータ板に、貫通した孔を設け、ガス流路の出入り口をこの孔まで通し、この孔から直接燃料ガスを供給するものである。

## 【0007】

以上のような燃料電池の電極を構成するガス拡散層および触媒層について説明する。一般的に拡散層は、主に次の三つの機能を持つ。その第一は拡散層のさらに外面に形成されたガス流路から触媒層中の触媒へ均一に燃料ガスもしくは酸化剤ガスなどの反応ガスを供給するために反応ガスを拡散する機能であり、第二は、触媒層で反応により生成した水を速やかにガス流路に排出する機能、第三は、反応に必要もしくは生成される電子を導電する機能である。従って、それぞれ高い反応ガス透過性能と水蒸気透過性能、電子導電性が必要となる。従来の一般的な技術として、ガス透過能は、ガス拡散層にストラクチャー構造の発達した炭素微粉末や造孔材、カーボンペーパー、カーボクロスなどもちいて多孔質構造とすること。水蒸気透過能は、フッ素樹脂で代表とされる撥水性の高分子などを層中に分散すること。電子導電性は、カーボン繊維や金属繊維、炭素微粉末などの電子導電性材料で拡散層を構成することが行われてきた。

#### 【 0 0 0 8 】

また、触媒層は、主に次の4つの機能を持つ。その第一は拡散層から供給された燃料ガスもしくは酸化剤ガスなどの反応ガスを触媒の反応サイトに供給する機能であり、第二は、触媒上の反応に必要もしくは生成される水素イオンを速やかに電解質膜に伝達する機能、第三は、反応に必要もしくは生成される電子を導電する機能である。第四は、速やかに反応させるための高い触媒性能とその広い反応面積である。従って、それぞれ高い反応ガス透過性能と水素イオン透過性能、電子導電性および、触媒性能が必要となる。従来の一般的な技術として、ガス透過能は、触媒層にストラクチャー構造の発達した炭素微粉末や造孔材をもちいて多孔質構造とすること。水素イオン透過能は、高分子電解質を触媒層中の触媒近傍に分散しかつ水素イオンネットワークを形成させること。電子導電性は、炭素微粉末や炭素繊維などの電子導電性材料で触媒担体を構成すること。触媒性能は、白金に代表される反応活性の高い金属触媒を、数ナノメートルの非常に微細な粒子として数 $10 \sim$ 数 $1000 \text{ m}^2$ の比表面積を持つ炭素微粉末上に担持し触媒層中に高分散させることが行われてきた。また、触媒層は、反応ガスを触媒上で速やかに反応させるために、反応ガスの拡散経路をできるだけ短くする必要があり、数 $\mu\text{m} \sim$ 数 $10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下の薄層に形成される。

## 【0009】

さらに、一般に、約200℃以下の酸性電解質を用いる燃料電池の電極触媒としては白金触媒がカソードである空気極、アノードである燃料極ともに用いられる。水素が燃料に用いられるが、水素ガスのインフラは確立していないため、一般に、燃料として天然ガスが用いられ、液体であることの利便性からメタノールなどが用いられる。ただし、これら炭化水素を含む燃料を水素リッチなガスに改質した燃料は、電極触媒の被毒物質となる一酸化炭素を含む。改質装置内に一酸化炭素含有量を低減する取り組みがなされているが、数十から数百ppmの極微量の一酸化炭素は燃料に含有する。燃料に一酸化炭素が含まれるとPt触媒の表面に一酸化炭素が吸着し、水素の酸化反応を妨害する触媒被毒現象が生じる。その解決策として、特開平6-246160号公報、特開平7-246336号公報、特開平7-299359号公報、特開平8-66632号公報、特開平8-509094号公報、特開平10-270056号公報、特開2000-467号公報、特開2000-100447号公報などでは、Pt触媒をRuやMo、Ni、Feなどとの合金として、吸着した一酸化炭素を酸化除去する取り組みがなされている。

## 【0010】

さらに、特開昭63-97232号公報や特開平3-22361号公報に開示されているように耐一酸化炭素被毒触媒の、多くはメタノール酸化触媒としても機能する。また上記、触媒層中の触媒担体や拡散層の電子導電材料に用いられる炭素微粉末について以下に、平凡社の世界大百科事典の記述をもとに説明する。

## 【0011】

無定形炭素の直径3~500nm程度の黒色粉末は、水にぬれにくく、比重1.8~1.9である。見かけ比重は粉末で0.04~0.08である。これは、炭化水素を熱分解して作るが、製法や製造条件などの違いによってきわめて多様な製品となる。いずれの方法でも、原料の炭化水素を800℃以上の高温で数ミリ秒の短時間で炭化する。基本になる結晶構造は、平均10~30Åの芳香族平面分子が数層集まった乱層構造をなす結晶子で、これが複雑に集合して球状粒子となり、さらに結合して鎖状の集合体(ストラクチャー)となる。表面のミクロ的な状態も単なる炭素の微粒と

は相違しており、粒子表面には酸性の官能基やその他の官能基が存在する。そのため、ゴム用補強剤など工業的に特殊な用途がある。

#### 【0012】

原料に用いられる炭化水素は、天然ガス、石炭ガス、アセチレンガス、石油系重質油、石油、クレオソート油、ナフタレン、アントラセンなどで、原料によって、ガスブラック、オイルブラック、アセチレンブラックなどと呼ば分けられることもある。90%以上が各種ゴム用補強剤(うちタイヤ用が約80%)として用いられ、またプラスチック用補強性充てん剤、印刷インキ、塗料、電線・電らん、乾電池のほか、カーボン紙、墨、絵具、鉛筆、クレヨン、触媒担体、花火、融雪剤などに広く用いられる。おもな製法は次のとおり。現在主流となっているファーンズ法は、第2次世界大戦中にアメリカで開発された製法で、原料は初めガスが用いられたが最近では油にかわり、高収率で高品位のものが得られる。

#### 【0013】

ファーンズ(燃焼炉)のなかに原料と空気を吹き込み、乱流拡散のもとで連続的に不完全燃焼させ、冷却器を通った燃焼ガスを袋状のバッグフィルターで捕らえ、造粒する。操作条件としては、たとえばファーンズ温度1600℃前後で、燃焼生成物は、水素、一酸化炭素、二酸化炭素、水蒸気およびカーボンブラック(ファーンズブラック)である。冷却は水を噴射して行うが、まず第1次冷却温度900℃に下げ、次に第2次冷却で400℃に下げる。サーマル法は、天然ガスを原料とし、これを十分加熱したチェッカー構造物(耐火鉢瓦をすき間をあけて組んだもの)に送って熱分解する方法で、酸素なしでサイクル式操作を行う。

#### 【0014】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記触媒層に用いる炭素微粉末は、数10～数1000 $\mu\text{m}^2$ の比表面積を持つ炭素微粉末は、数10nmの一次粒子がさらに結合して鎖状の集合体(ストラクチャー)となっているために、この触媒粉末に高分子電解質や水やアルコール、その他の有機溶媒などを混合して作成した触媒インクは、非常に凝集しやすく、スターラーや超音波バスなどの通常の攪拌・分散方法では、数10 $\mu\text{m}$ のメジアン径を持つ粒度分布を示す。そのため、膜や拡散層、転写フィルム

などに数 $\mu\text{m}$ ～数 $10\mu\text{m}$ の触媒層を塗工する場合、数 $10\mu\text{m}$ の触媒層粉末の凝集層となるため、凝集した数 $10\mu\text{m}$ より薄い薄膜を塗工することが困難であり、緻密で平滑な塗膜が得られないという課題があった。

## 【0015】

そこで、特開2000-164224号公報に開示されているようにインクの塗工の前工程として、ホモジナイザーや、遊星ボールミル、などの工法で数 $\mu\text{m}$ に粉碎する分散工程が行われている。しかし、従来、高い粉碎能力を持つとされるホモジナイザーを用いた場合には、泡がみ多く、インクへの気泡の混入や脱泡工程の追加などの問題があり、遊星ボールミルでは、微細なボールの使用により高い粉碎効果が得られるが、バッチ式の工法であるため、工程がコスト高となるなどの課題があった。

## 【0016】

さらに、燃料極の触媒は上述のように合金触媒を用いるが、通常、特開平6-246160号公報、特開平7-246336号公報、特開平8-509094号公報、特開2000-467号公報、特開2000-100447号公報に開示されているように、合金化の過程で不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気下で $300\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の熱処理を行っている。この熱処理工程によって、触媒担体である炭素微粉末の表面官能基が除去され、触媒粉末の親水性が低下する。触媒粉末の親水性が低下すると触媒インクの凝集性が増大し、上記分散工程の効果が小さくなり、遊星ボールミルなどによって強力に粉碎されても直ぐに凝集して、凝集した粉末のサイズより薄い薄膜を塗工することが困難であり、緻密で平滑な塗膜が得られないという課題があった。

## 【0017】

本発明は上記従来の課題を解決するもので、触媒担持微粉末の分散性や親水性を最適化することによって、緻密で平滑な触媒層を実現し、より高い性能を発揮する膜電極接合体とその電極および電極製造法とそれを用いた燃料電池を提供することを目的とするものである。

## 【0018】

【課題を解決するための手段】

以上の課題を解決するために本発明の膜電極接合体は、水素イオン伝導性高分子電解質膜の両面に触媒層を接合した燃料電池用膜電極接合体であって、少なくとも一方の前記触媒層の表面の85°光沢度が、JIS-Z8741評価法で20%以上であることを特徴とする。

【0019】

また、この製造法は、触媒粒子を担持した炭素粒子と、水素イオン伝導性高分子電解質と、溶媒とを混合し、触媒インクを作成する行程と、前記触媒インク中の触媒粒子を担持した炭素粒子の粒度分布を、メジアン径が0.1μm以上で3以下μmの範囲に分散させる分散行程と、前記分散行程を行った前記触媒インクを導電性基体または前記水素イオン伝導性高分子電解質膜に塗工する行程とを有することを特徴とする。ここで用いる分散機はビーズミルであることが望ましい。

【0020】

また、触媒粒子を担持した炭素粒子は、親水処理が施されていることが望ましい。このとき、親水処理に用いる酸化剤が、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム、塩酸、硝酸、磷酸、硫酸、フッ酸、酢酸、オゾンから選ばれた少なくとも1種以上の酸化剤であることが望ましい。

【0021】

上記、触媒担持微粉末の分散性や親水性を最適化することによって、緻密で平滑な触媒層を実現し、より高い性能を発揮する膜電極接合体とその電極および電極製造法とそれを用いた、より高い性能を発揮する高分子電解質型燃料電池、液体燃料電池を提供することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明は、電解質に高分子電解質を用い、前記電解質の両面に触媒層を有する電極を備えた膜電極接合体において、少なくとも一方の電極において前記触媒層の表面が85°光沢度が20%以上(JIS-Z8741での評価法による)であることを特徴とする膜電極接合体とその電極に関する。すなわち、本発明の最大の特徴は、触媒層表面を85°光沢度が20%以上にすることにある。

## 【0023】

前記触媒層の光沢度は、触媒層表面の緻密さや平滑さを数値化するものであり、 $85^{\circ}$  光沢度が20%以上、好ましくは50~95% (JIS Z8741での評価法による) であることが有効である。これによって、触媒表面の緻密さや平滑さが増大していることを確認することができる。

## 【0024】

本発明の電極の製造法の一工程で用いるビーズミルは、数 $\mu\text{m}$ 以下の微細なビーズ、例えば0.5 $\mu\text{m}$ のジルコニアビーズと触媒インクを高速なローターの攪拌力を用いて攪拌し、ビーズと材料との衝突・剪断力を用いて粉碎する。また、ローターとステーターのギャップをビーズ径より小さくすることによって触媒インクとビーズを分離して排出でき、材料を連続的に分散することができる。排出した材料インクを再度投入または、循環することによって、さらに分散を進行させることが可能となる。この分散工程によって、触媒インクを粒度分布におけるメジアン径を0.1~3 $\mu\text{m}$ の範囲に分散することが可能となる。

## 【0025】

また、本発明の電極の製造法の一工程で用いる親水処理は、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム、塩酸、硝酸、磷酸、硫酸、フッ酸、酢酸、オゾンから選ばれた少なくとも1種以上の酸化剤により、合金触媒の熱処理工程で消失したOH基や、COOH基、CHO基、CO基などの表面官能基を炭素微粉末表面に生成させ、触媒インクに用いられる水やアルコール、その他の有機溶媒との親和力を高め、触媒粉末の凝集力を低減して、粉碎工程後の再凝集を抑制することができる。

## 【0026】

ここで、図3に、本発明によって形成された触媒層(a)と従来の触媒層(b)の断面構造の概念図を示す。

## 【0027】

図3(b)では、約10 $\mu\text{m}$ の膜厚に塗工された触媒層31が、約10 $\mu\text{m}$ の触媒層粉末の凝集体33の層で形成されている。この触媒層では粒子の空隙35が大きく、緻密な層が形成されていない。また、この触媒層の $85^{\circ}$  光沢度を測

定した場合に入射光 37 が触媒層粉末の凝集体 33 に反射し散乱して、 $85^{\circ}$  の反射光 39 の受光強度が低下する。

## 【0028】

一方、図 3 (a) では、約  $10\ \mu\text{m}$  の膜厚に塗工された触媒層 32 が、 $0.1\sim 3\ \mu\text{m}$  の触媒層粉末 34 の層で形成されている。この触媒層では粒子の空隙 36 は小さく、緻密な層が形成されている。また、この触媒層の光沢度を測定した場合に入射光 38 が緻密な触媒層表面に反射して、 $85^{\circ}$  の反射光 40 は、高い受光強度を示す。

## 【0029】

したがって、本発明によれば、図 3 に示したように塗工工程においても触媒インクの粒度分布がメジアン径  $0.1\sim 3\ \mu\text{m}$  の範囲に維持され、数  $\mu\text{m}$  レベルの薄膜塗工が可能となり、緻密で平滑な塗膜が形成できる。その結果、 $85^{\circ}$  光沢度が 20% 以上、好ましくは 50~95% (JIS Z 8741 での評価法による) である触媒層が形成され、より高い性能を発揮する膜電極接合体とその電極および電極製造法とそれを用いた燃料電池を提供するという作用を有する。

## 【0030】

この電極は、高分子電解質膜の少なくとも片面に接合された膜電極接合体において好適に用いることができる。また、この電極は、PP や PET などの転写フィルムや拡散層の片面に成形された電極において好適に用いることができる。さらに、この電極は、高分子電解質膜、前記高分子電解質膜を挟むアノードおよびカソード、前記アノードに燃料ガスを供給するガス流路を有するアノード側導電性セパレータ板、ならびに前記カソードに酸化剤ガスを供給するガス流路を有するカソード側セパレータ板を具備する固体高分子型燃料電池ならびに液体燃料電池において好適に用いることができる。さらに詳しくは実施例において本発明に関わる膜電極接合体とその電極および電極製造法とそれを用いた燃料電池について具体的に説明するが、本発明はそれらのみに限定するものではない。

## 【0031】

## 【実施例】

## (実施例 1)



比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $360\text{ ml}/100\text{ g}$ である炭素粒子（ケッチェンブラック・インターナショナル社製ファーンエスブラック、品名ケッチェンブラックEC）に、白金触媒を50%の重量比で担持させた。この触媒粉末10gを、水35gと水素イオン伝導性高分子電解質のアルコール分散液（旭硝子社製、商品名：9%FFS）59gを混合し、これをビーズミル分散機（独国、GETZMANN社製：Dispermat SL-C12Z）を用いて分散処理し、触媒インクAを作成した。この触媒インクAを、ポリプロピレンフィルム（東レ社製：トレファン50-2500）上に、コンマコーターを用いて塗工し、乾燥して触媒層Aを作成した。

## 【0032】

上記触媒層Aと、水素イオン伝導性高分子電解質膜（米国デュボン社製：Nafion 112）の両面に転写して膜電極接合体-Aを作成した。

## 【0033】

次に、炭素粒子（電気化学工業製：商品名デンカブラック）150gと、ポリテトラフルオロエチレンの分散液（ダイキン製、商品名：ルブロンLDW-40）36gとを混合して撥水層インクを作成し、カーボンペーパー（東レ製、商品名：TGPH060H）の上に塗工し、熱風乾燥機を用いて $380^{\circ}\text{C}$ で熱処理してガス拡散層を形成した。上記の膜電極接合体-Aの両面に上記ガス拡散層を接合し、セルAを作成した。

## 【0034】

## （実施例2）

実施例1のビーズミル分散機を、スターラーと超音波ホモジナイザー（日本精機製：US600T）を用いた以外は、同じ方法を用いて、触媒インクBと触媒層B、およびセルBを作成した。

## 【0035】

## （実施例3）

実施例1の白金触媒の代わりに、白金とルテニウムを水素中、 $800^{\circ}\text{C}$ 、30分の合金化処理を加えたものを触媒とし、これを50%の重量比で担持させた白金-ルテニウム合金触媒を用いた以外は、同じ方法を用いて、触媒インクCと触

媒層C、およびセルCを作成した。

【0036】

(実施例4)

実施例2の白金触媒の代わりに、白金とルテニウムを水素中、800℃、30分の合金化処理を加えたものを触媒とし、これを50%の重量比で担持させた白金-ルテニウム合金触媒を用いた以外は、同じ方法を用いて、触媒インクDと触媒層D、およびセルDを作成した。

【0037】

(実施例5)

実施例3の合金触媒を水素イオン伝導性高分子電解質との混合前に、親水処理した以外は、同様の方法を用いて、触媒インクEと触媒層E、およびセルEを作成した。親水処理として、合金触媒10gを過酸化水素水中に浸漬しゆるやかに30分攪拌した。次いでこの合金触媒を濾過し、蒸留水で洗浄し、室温で乾燥させ、粉砕器で十分細かく粉砕した。触媒に加える酸化剤の量は、触媒量の10～20倍が適当であった。

【0038】

(実施例6)

実施例4の合金触媒を水素イオン伝導性高分子電解質との混合前に、親水処理した以外は、同じ方法を用いて、触媒インクFと触媒層F、およびセルFを作成した。親水処理として、合金触媒10gを過酸化水素水中に浸漬しゆるやかに30分攪拌した。次いでこの合金触媒を濾過し、蒸留水で洗浄し、室温で乾燥させ、粉砕器で十分細かく粉砕した。触媒に加える酸化剤の量は、触媒量の10～20倍が適当であった。

【0039】

(電池の作成)

次に、以上のように作成したセルの水素イオン伝導性高分子電解質の外周部にゴム製のガスケット板を接合し、冷却水と燃料ガス及び酸化剤ガス流通用のマニホールド穴を成形した。

【0040】

次に、外寸が20cm×32cm、厚みが1.3mm、ガス流路および冷却水流路の深さが、0.5mmの樹脂含浸黒鉛板から構成したセパレータを準備し、セパレータ2枚を用い、セルシート的一方の面に酸化剤ガス流路が成形されたセパレータを、裏面に燃料ガス流路が成形されたセパレータを重ね合わせ、これを単電池とした。この単電池を2セル積層した後、冷却水路溝を成形したセパレータでこの2セル積層電池を挟み込み、このパターンを繰り返して100セル積層の電池スタックを作成した。この時、電池スタックの両端部には、ステンレス製の集電板と電気絶縁材料の絶縁板、さらに端板と締結ロッドで固定した。この時の締結圧はセパレータの面積当たり15kgf/cm<sup>2</sup>とした。

## 【0041】

以上の方法で作成した電池で、膜電極接合体-A、膜電極接合体-B、膜電極接合体-C、膜電極接合体-D、膜電極接合体-E、膜電極接合体-Fを用いたものをそれぞれ電池A、電池B、電池C、電池D、電池E、電池Fとする。

## 【0042】

以上の電池の燃料極に純水素ガスを、空気極に空気をそれぞれ供給し、電池温度を75℃、燃料ガス利用率(U<sub>f</sub>)を70%、空気利用率(U<sub>o</sub>)を40%とし、ガス加湿は燃料ガスを60~70℃、空気を45~70℃のバブラーをそれぞれ通して行うことで、電池の放電試験を行った。

## 【0043】

また、本発明の実施例および比較例の電池の燃料極に液体燃料の代表例として2mol/lのメタノール水溶液を温度60℃で供給し、電池温度を75℃、空気利用率(U<sub>o</sub>)を40%の条件で、空気を45~70℃のバブラーをそれぞれ通して供給し、直接型メタノール燃料電池としての電池の放電試験を行った。

## 【0044】

## (評価試験)

表1に本実施例それぞれの触媒インクの粒度分布におけるメジアン径を示した。

## 【0045】

【表1】

触媒層インクのマジアン径( $\mu\text{m}$ )

分散方法	ビーズミル		スターラー + 超音波ホモジナイザー		スターラー
	あり	なし	あり	なし	なし
Pt触媒	—	インクA 0.15~0.73	—	インクB 1.8~2.6	9.8~13.7
Pt合金触媒	インクE 0.2~1.3	インクC 10.1~12.3	インクF 1.1~1.8	インクD 6.8~7.4	10.6~11.2

## 【0046】

実施例のそれぞれの触媒インクをインク中と同じ組成比の水-エタノール溶媒中に分散させ、日機装製、粒度分布測定機、MICROTRAC-HRAを用いて測定した。スターラーのみの攪拌を行った白金触媒が9.8~13.7 $\mu\text{m}$ のマジアン径を示したのに対して、超音波ホモジナイザーによる分散を行った白金触媒インクBは、1.8~2.6 $\mu\text{m}$ に分散され、ビーズミルによる攪拌を行った白金触媒インクAは、さらに0.15~0.73 $\mu\text{m}$ にサブミクロンレベルの分散効果が得られた。

## 【0047】

しかし、白金ルテニウム触媒インクは、スターラーのみの攪拌を行った白金触媒が10.6~11.2 $\mu\text{m}$ のマジアン径を示したのに対して、超音波ホモジナイザーによる分散を行った合金触媒インクDは、6.8~7.4 $\mu\text{m}$ となり、白金触媒インクBほどの効果が得られなかった。また、ビーズミルによる攪拌を行った合金触媒インクCは、10.1~12.3 $\mu\text{m}$ となり、逆に凝集してしまう結果となった。この合金触媒インクCをよく観察すると粒子表面にはサブミクロンレベルの微粒子が観察されており、一旦サブミクロンレベルに粉碎された粒子が再凝集を起こしているものと判断された。次に、親水処理を行った合金触媒インクを、超音波ホモジナイザーにより分散した合金触媒インクFは1.1~1.8 $\mu\text{m}$ となった。さらに、同インクをビーズミル分散した合金インクEは0.2~1.3 $\mu\text{m}$ となった。いずれの結果も親水処理したインクのマジアン径が小さ

くなったことより、合金インクを親水処理することにより、再凝集が抑制されたと判断できた。

【0048】

表2に、ポリプロピレンフィルム上に塗工された本実施例のそれぞれの触媒層のJIS-Z8741評価法による85°光沢度の値を示した。

【0049】

【表2】

触媒層表面の光沢度Gs(85°)%

分散方法	ピーズミル		スターラー + 超音波ホモジナイザー	
	あり	なし	あり	なし
Pt触媒	—	触媒層A 73~91	—	触媒層B 22~30
Pt合金触媒	触媒層E 54~87	触媒層C 1~8	触媒層F 21~38	触媒層D 5~13

【0050】

測定装置は、日本電色工業性光沢度計PG-1Mを用いた。ホモジナイザー分散を行った白金触媒層Bは、22~30%の光沢度を示したのに比較して、ピーズミル分散を行った白金触媒層Aは、73~91%であった。超音波ホモジナイザーよりピーズミルの方が分散効果が高く、図3に示した効果により、高い光沢度が得られたと判断できた。ただし、再凝集が確認されたインクを使用した合金触媒層DおよびCは、光沢度がそれぞれ5~13、1~8%と小さくなり、再凝集により合金触媒粒子が拡大し、触媒層の塗工表面が粗くなり、光が散乱した結果と考えられる。親水処理を行った合金触媒インクを超音波ホモジナイザー分散して塗工した合金触媒層Fの光沢度は21~38%を示し、ピーズミル分散を行った合金触媒層Eは54~87%の値を示した。親水処理により、インクの粒子が小さくなったため、光沢度が増加した。なかでも、ピーズミルの効果が大きく非常に高い光沢度を得られ、非常に緻密で平滑な塗膜が得られたと判断できた。

## 【0051】

以上に結果は、PP上に塗工した触媒層の表面について測定したが、高分子電解質膜上に塗工した場合や、高分子電解質膜上に転写して成形した触媒層においても同様の結果が得られた。

## 【0052】

図4に、本発明の実施例の電池A、B、C、D、E、Fの水素-空気型燃料電池としての放電特性を示した。電流密度 $300\text{ mA/cm}^2$ における平均単電池電圧で示すと、電池A～Fの電圧は、それぞれ、 $775\text{ mV}$ 、 $706\text{ mV}$ 、 $533\text{ mV}$ 、 $582\text{ mV}$ 、 $738\text{ mV}$ 及び $712\text{ mV}$ であった。

## 【0053】

触媒インクのメジアン径が大きく、触媒層表面の光沢度が低かった電池C、Dと比較して、触媒インクのメジアン径が小さく、触媒層表面の光沢度が高かった電池A、B、E、Fの放電特性は、高い値を示した。中でも、触媒インクがサブミクロンレベルのメジアン径 $0.15\sim0.73\text{ }\mu\text{m}$ を示し、触媒層の光沢度が $73\sim91\%$ であった電池Aの特性は最も高く、次いで、触媒インクが $1\text{ }\mu\text{m}$ レベルのメジアン径 $0.2\sim1.3\text{ }\mu\text{m}$ を示し、触媒層の光沢度が $54\sim87\%$ であった電池Eの特性がよい結果を示した。次に、ビーズミル分散は行わなかったが、超音波分散により、触媒インクのメジアン径が $1\sim3\text{ }\mu\text{m}$ の範囲で、触媒層の光沢度が $21\sim38\%$ あった電池F、Bが良好な特性を示した。以上の結果より、電池特性に、触媒インクのメジアン径と触媒層の光沢度の影響は大きく、インクの分散性がよく、緻密で平滑な光沢度の高い触媒層を実現することによって高い電池特性が得られた。

## 【0054】

図5に、本発明の実施例の電池A、B、Cと比較例の電池Xの液体燃料電池としての放電特性を示した。電流密度 $200\text{ mA/cm}^2$ における平均単電池電圧で示すと、電池A～Fの電圧は、それぞれ、 $644\text{ mV}$ 、 $595\text{ mV}$ 、 $289\text{ mV}$ 、 $333\text{ mV}$ 、 $631\text{ mV}$ 及び $608\text{ mV}$ であった。

## 【0055】

触媒インクのメジアン径が大きく、触媒層表面の光沢度が低かった電池C、D

と比較して、触媒インクの前ジアン径が小さく、触媒層表面の光沢度が高かった電池A、B、E、Fの放電特性は、高い値を示した。中でも、触媒インクがサブミクロンレベルの前ジアン径0.15~0.73  $\mu\text{m}$ を示し、触媒層の光沢度が73~91%であった電池Aの特性は最も高く、次いで、触媒インクが1  $\mu\text{m}$ レベルの前ジアン径0.2~1.3  $\mu\text{m}$ を示し、触媒層の光沢度が54~87%であった電池Eの特性がよい結果を示した。

## 【0056】

次に、ビーズミル分散は行わなかったが、超音波分散により、触媒インクの前ジアン径が1~3  $\mu\text{m}$ の範囲で、触媒層の光沢度が21~38%であった電池F、Bが良好な特性を示した。以上の結果より、液体燃料電池においても、電池特性に、触媒インクの前ジアン径と触媒層の光沢度の影響は大きく、インクの分散性がよく、緻密で平滑な光沢度の高い触媒層を実現することによって高い電池特性が得られた。

## 【0057】

本実施例の結果より、本発明の効果は、分析装置のバラツキ範囲を考慮すると触媒インクの粒度分布における前ジアン径が0.1~3  $\mu\text{m}$ の範囲に分散させることによって得られ、触媒層の表面が85° 光沢度が20%以上（JIS Z 8741での評価法による）、より好ましくは、50~95%とが有効であった。これによって、触媒表面の緻密さや平滑さが増大していることを確認することができた。

## 【0058】

親水処理の他の方法として、次亜塩素酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム、塩酸、硝酸、磷酸、硫酸、フッ酸、酢酸など酸化性溶液に浸漬する方法も行った。また、溶存オゾンもしくはオゾン化ガスの気泡を含むオゾン含有水に浸漬する方法も行った。溶存オゾン濃度は、少なくとも0.3 mg/l以上が必要であり、より好ましくは0.3~3 mg/l程度であった。これらの親水処理によっても、過酸化水素による親水処理と同様の効果が得られた。

## 【0059】

なお、本実施例において燃料の一例として、水素とメタノールを用いたが、水

素は改質水素として炭酸ガスや窒素、一酸化炭素などの不純物を含む燃料においても同様の結果が得られ、メタノールの代わりにエタノール、ジメチルエーテルなどの液体燃料およびその混合物を用いても同様の結果が得られた。また、液体燃料はあらかじめ蒸発させ、上記として供給してもよい。

#### 【0060】

なお、本実施例において合金触媒の一例として、Pt-Ru合金触媒を示したが、本発明の効果は合金組成に限定されるものではなく、Mo、Ni、Fe、Snなどとの合金においても熱処理工程によって担体の炭素微粉末の表面官能基が失われ、濡れ性が低下している場合には同様の課題が発生し、本発明の効果が発現した。

#### 【0061】

さらに、本実施例の拡散層の構成は、実施例に示した炭素微粉末やカーボンペーパーに限定されるものではなく、バルカンXC-72やN330などの他のカーボンブラックやカーボクロスを用いた場合にも効果があった。さらに、本実施例の構成は、実施例の触媒層や膜の構成に限定されるものではなく種々の触媒層の構成にも効果があった。さらに、本発明の固体高分子電解質と電極との接合体を用いて、酸素、オゾン、水素などのガス発生機やガス精製機及び酸素センサ、アルコールセンサなどの各種ガスセンサーへの応用も効果がある。

#### 【0062】

##### 【発明の効果】

以上、実施例の説明から明らかなように、本発明による燃料電池および電極の構成と製造法によって、触媒インクの分散性と触媒層の緻密性と平滑性が最適化され、より高い性能を発揮する膜電極接合体とその電極および電極製造法とそれを用いた、より高い性能を発揮する固体高分子型燃料電池、液体燃料電池および電極とその製造法を提供することができた。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

燃料電池の構成要素であるMEAの構成を示す概略断面図

##### 【図2】



燃料電池の構成要素である単電池の構成を示す概略断面図

【図3】

本発明の実施例および従来例の触媒層と85°光沢度の作用を示す概略断面図

【図4】

本発明の実施例の燃料電池の第1の電圧-電流特性を示す図

【図5】

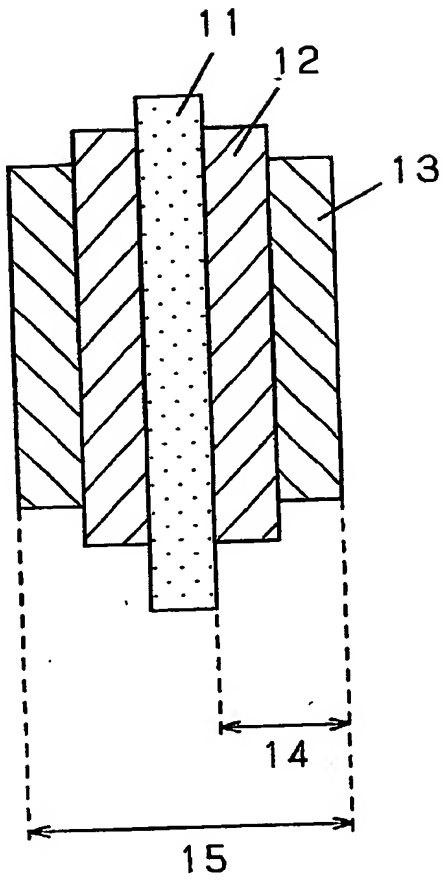
本発明の実施例の燃料電池の第2の電圧-電流特性を示す図

【符号の説明】

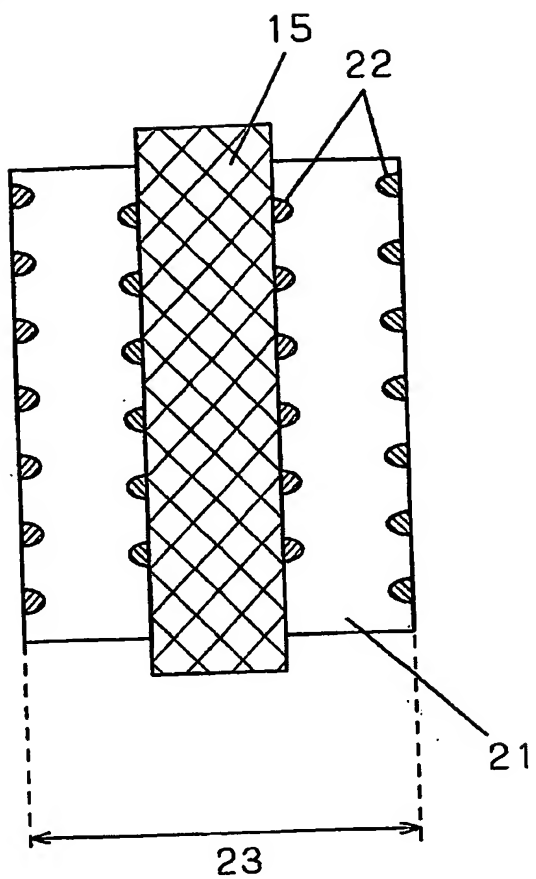
- 11 高分子電解質膜
- 12 触媒層
- 13 ガス拡散層
- 14 電極
- 15 MEA
- 21 セパレータ板
- 22 ガス流路
- 23 単電池
- 31, 32 触媒層
- 33, 34 触媒層粉末
- 35, 36 空隙
- 37, 38 入射光
- 39, 40 反射光

【書類名】 図面

【図1】

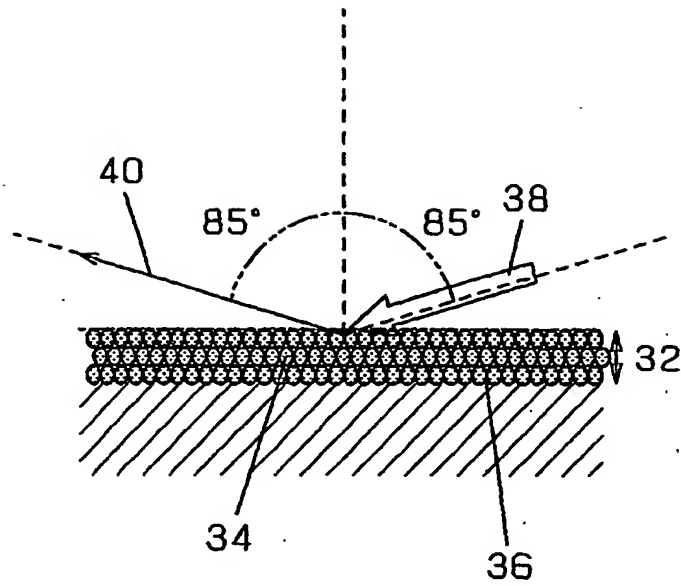


【図2】

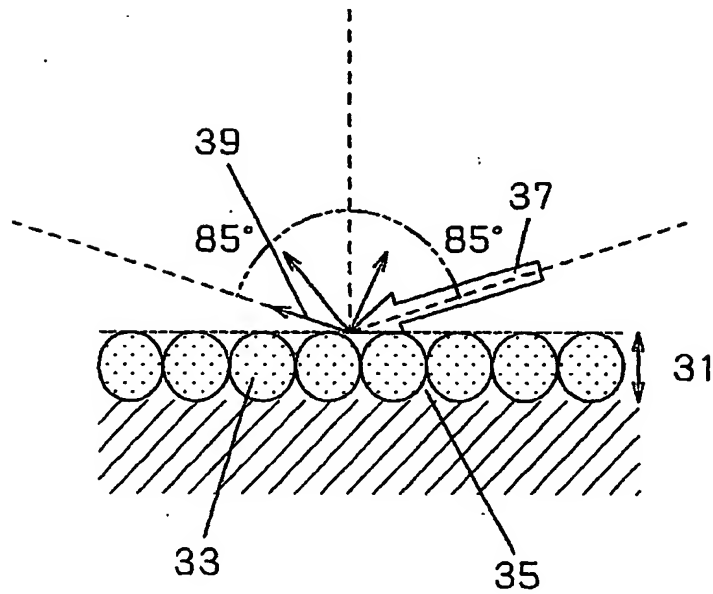


【図3】

(a)

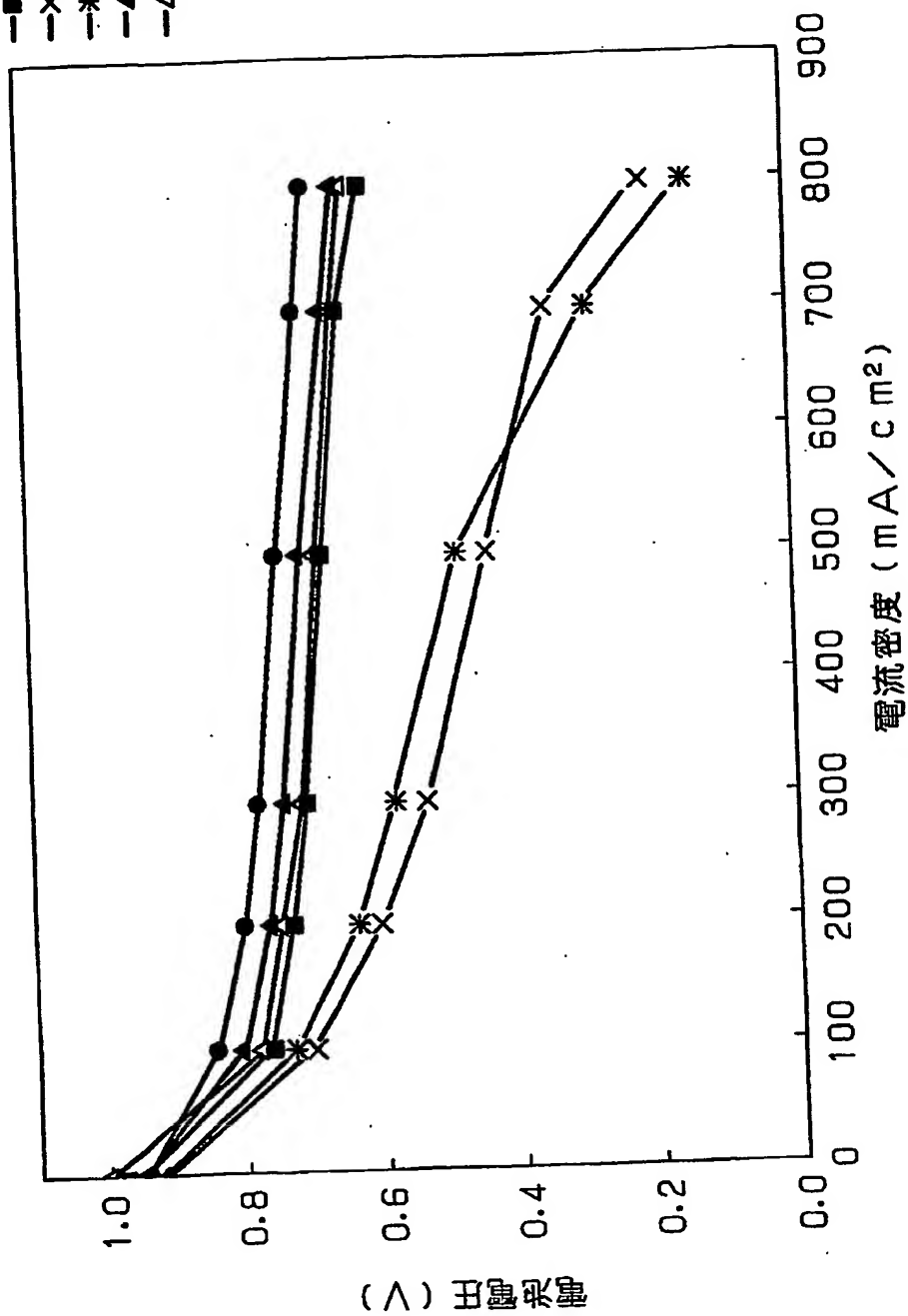


(b)



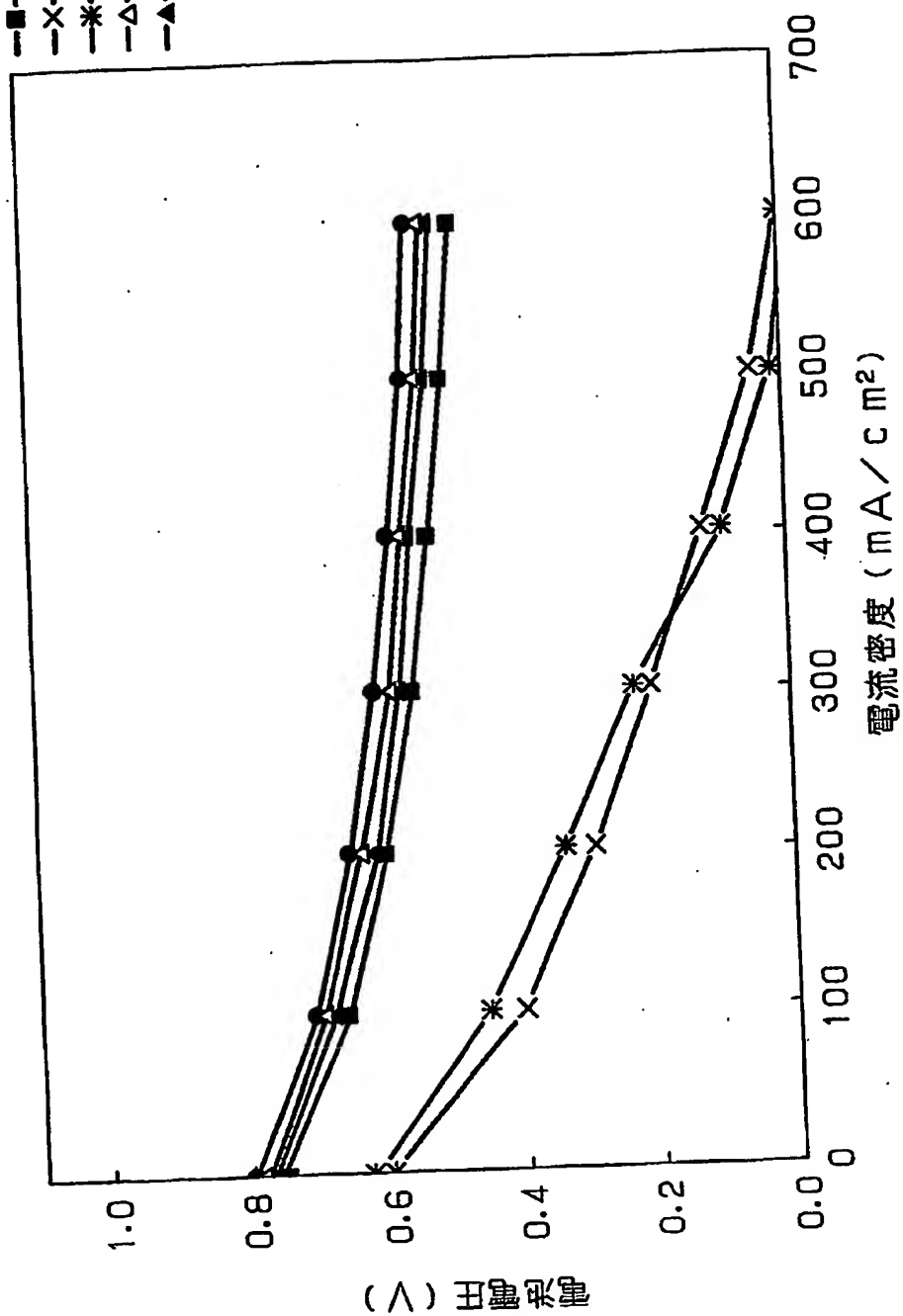
【図4】

A B C D E F  
 ● ■ × \* ▲ △



【図5】

A B C D E F  
 -●- -■- -x- -\*- -△- -▲-



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は上記従来の課題を解決するもので、触媒担持微粉末の分散性や親水性を最適化することによって、緻密で平滑な触媒層を実現し、より高い性能を発揮する膜電極接合体とその電極および電極製造法とそれを用いた燃料電池を提供することを目的とするものである。

【解決手段】 電解質に高分子電解質を用い、前記電解質の両面に触媒層を有する電極を備えた膜電極接合体において、少なくとも一方の電極において前記触媒層の表面が85° 光沢度が20%以上（JIS Z8741での評価法による）であり、前記触媒インクの粒度分布におけるメジアン径が0.1～3 $\mu$ mの範囲に分散させた後、塗工したことごとを特徴とする。

【選択図】 図3

特2000-248366

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社



10/089,814

PCT/JP01/06716

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 23 SEP 2001
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 8月 4日

REC'D 21 SEP 2001

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-236767

WIPO PCT

出 願 人  
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

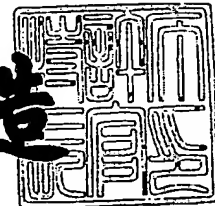
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 8月31日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3078698

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2033720102  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 4/88  
H01M 4/86  
H01M 8/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 内田 誠

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 菅原 靖

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 安本 栄一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 吉田 昭彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 森田 純司

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地

特2000-236767

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905716

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池およびその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子電解質膜、および前記電解質膜と接する面に触媒層を有し前記電解質膜を挟む一対の電極を具備し、少なくとも一方の電極の触媒層が、貴金属触媒を担持した炭素粉末を含み、前記炭素粉末が相互に異なる分散状態の高分子電解質を吸着した少なくとも2種の炭素粉末から構成された高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】 前記少なくとも2種の炭素粉末が相互に比表面積の異なる炭素粉末である請求項1記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】 前記少なくとも2種の炭素粉末が相互にDBP吸油量の異なる炭素粉末である請求項1記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項4】 (a) 貴金属触媒を担持した第1の炭素粉末を水酸基をもたない有機溶媒に分散させて分散液を得る工程、

(b) 前記分散液と、固体高分子電解質のアルコール分散液とを混合し、高分子電解質のコロイドを生成させるとともに前記コロイドを前記炭素粉末に吸着させた混合液を得る工程、

(c) 貴金属触媒を担持した第2の炭素粉末と高分子電解質のアルコール分散液を混合し分散液を得る工程、

(d) 前記(b)の工程で得られた混合液と前記(c)の工程で得られた分散液とを混合して触媒層塗料を調製する工程、および

(e) 前記(d)の工程で得られた触媒層塗料から触媒層を形成する工程を有する高分子電解質型燃料電池の製造法。

【請求項5】 前記(e)の工程が、前記触媒層塗料をガス拡散層の一方の面に塗布して触媒層を形成し、これにより電極を作製する工程であり、さらに得られた電極を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に加圧により接合して一体化する工程を有する請求項4記載の高分子電解質型燃料電池の製造法。

【請求項6】 前記(e)の工程が、前記触媒層塗料を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に塗布して触媒層を形成し、これにより膜-触媒層接合体を形

成する工程であり、さらに前記膜－触媒層接合体の触媒層側にガス拡散層を加圧により接合して一体化する工程を有する請求項4記載の高分子電解質型燃料電池の製造法。

【請求項7】 前記(e)の工程が、前記触媒層塗料を転写フィルムに塗布して触媒層を形成する工程と、前記触媒層を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に転写して膜－触媒層接合体を形成する工程であり、さらに前記膜－触媒層接合体の触媒層側にガス拡散層を加圧により接合して一体化する工程を有する請求項4記載の高分子電解質型燃料電池の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料として純水素、メタノールもしくは化石燃料からの改質水素、またはメタノール、エタノール、ジメチルエーテルなどの液体燃料を用い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池に関するものであり、特に固体高分子を電解質に用いた燃料電池に関するものである。さらに詳しくは、電極を構成する触媒層の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子電解質型燃料電池の放電性能を左右する最も重要な因子の1つは、固体高分子電解質膜と電極との界面における、反応ガスの供給路となる細孔と含水によりプロトン導電性を持った固体高分子電解質と電子導電性の電極材料とが形成する三相界面における反応面積の広さである。

これまでこの三相界面を増大させるために、電極材料と固体高分子電解質とを混合分散させた層を、電解質膜と多孔質電極の界面に付与する試みがなされてきた。例えば、特公昭62-61118号公報、特公昭62-61119号公報では、固体高分子電解質の分散液と触媒化合物の混合物を固体高分子電解質膜上に塗着し、その電解質膜と電極材料とをホットプレスにより接合した後、触媒化合物を還元する方法が用いられていた。また、別の方法として、固体高分子電解質の分散液と触媒化合物の混合物を、その触媒化合物を還元した後、固体高分子電

解質膜上に塗着し、その電解質膜と電極材料とをホットプレスにより接合する方法が用いられていた。

【0003】

特公平2-48632号公報は、多孔質電極を成型し、その成型電極上にイオン交換膜樹脂の分散液を散布し、この電極とイオン交換膜とをホットプレスにより接合する方法を開示している。特開平3-184266号公報はナイロン12やスチレン系樹脂表面に固体高分子電解質を被覆した粉末を、また特開平3-295172号公報は固体高分子電解質の粉末を電極中に混合する方法をそれぞれ用いている。特開平5-36418号公報は、固体高分子電解質、触媒、炭素粉末およびフッ素樹脂を混合し、成膜して電極とする方法を開示している。

【0004】

以上の先行技術においては、いずれも固体高分子電解質の分散液にはアルコール類の溶媒を用いている。米国特許5,211,984号明細書は、グリセリンもしくはテトラブチルアンモニウム塩を溶媒として固体高分子電解質と触媒と炭素粉末のインク状分散液を作成し、その分散液をポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）製フィルム上に成型した後、その成型物を固体高分子電解質膜表面に転写する方法、または固体高分子電解質膜の交換基をNa型に置換した後に、その膜の表面に上記インク状分散液を塗布し、125℃以上の温度で加熱乾燥し、交換基を再度H型に置換する方法を開示している。

【0005】

固体高分子電解質型燃料電池の特徴である高出力密度を実現するには、電極の触媒層に反応ガスの供給路（ガスチャネル）を形成し、ガスの透過・拡散能を高めることが重要である。そこで、フッ素樹脂などの撥水材を電極触媒層に添加し、ガスチャネルを形成する試みがなされてきた。例えば、特開平5-36418号公報ではPTFE粉末と触媒を担持した炭素粉末とを固体高分子電解質分散液に分散・混練して触媒層を作製している。また、特開平4-264367号公報では触媒を担持した炭素粉末とPTFEのコロイド液との混合液を用いて電極を作製している。

さらに、PTFEにより撥水処理した炭素粉末と触媒を担持した炭素粉末とを

混合して、酸性電解液用のガス拡散電極を作製する方法が提案されている（J. Electroanal. Chem. 197 (1986) の195頁）。一方、米国特許5, 211, 984号明細書では、上記のような撥水材を用いずに、固体高分子電解質と触媒と炭素粉末のみで電極の触媒層を作製している。

【0006】

上記のように、固体高分子電解質の分散液に、触媒を担持した炭素粉末と、フッ素樹脂等の撥水材、あるいは撥水处理された炭素粉末を同時に添加すると、撥水材や撥水处理された炭素粉末に固体高分子電解質が多く吸着し、その分だけ固体高分子電解質と触媒との接触度合いが不十分で不均一な状態となり、電極とイオン交換膜ないしは高分子電解質膜との界面に十分な反応面積を確保できないという欠点を有していた。

触媒を担持した炭素粉末と固体高分子電解質のみで電極を作製すると、生成水によるフラッディングによって、高電流密度での電池電圧が低くなったり不安定になったりするという欠点を有していた。

これらの問題を解決するため、本発明者らは、特開平8-264190号公報に開示されているように、高分子電解質をコロイド化して触媒粉末に吸着させる方法を試みた。しかし、コロイド粒子より小さい細孔に存在する貴金属触媒を有効に機能させることができないという欠点を有していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、コロイド化して多孔質な触媒層を得る利点を活かしつつ、さらに高い性能を有する電極を得る方法を提供することを目的とする。

本発明は、高分子電解質と触媒を十分にかつ均一に接触させることによって、電極内部の反応面積を増大させ、より高い性能を発揮する高分子電解質型燃料電池の製造方法を提供することを目的とする。

本発明はまた、触媒を過多に被覆することなく触媒層中にガスチャネルを形成し、電極のガス透過能を高め、高電流密度域でより高い性能を発揮する高分子電解質型燃料電池を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の高分子電解質型燃料電池は、高分子電解質膜、および前記電解質膜と接する面に触媒層を有し前記電解質膜を挟む一対の電極を具備し、少なくとも一方の電極の触媒層が、貴金属触媒を担持した炭素粉末を含み、前記炭素粉末が相互に異なる分散状態の高分子電解質を吸着した少なくとも2種の炭素粉末から構成されている。

【0009】

本発明は、(a) 貴金属触媒を担持した第1の炭素粉末を水酸基をもたない有機溶媒に分散させて分散液を得る工程、

(b) 前記分散液と、高分子電解質のアルコール分散液とを混合し、高分子電解質のコロイドを生成させるとともに前記コロイドを前記炭素粉末に吸着させた混合液を得る工程、

(c) 貴金属触媒を担持した第2の炭素粉末と高分子電解質のアルコール分散液を混合し分散液を得る工程、

(d) 前記(b)の工程で得られた混合液と前記(c)の工程で得られた分散液とを混合して触媒層塗料を調製する工程、および

(e) 前記(d)の工程で得られた触媒層塗料から触媒層を形成する工程を有する高分子電解質型燃料電池の製造法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の高分子電解質型燃料電池の電極は、その触媒層が、貴金属触媒を担持した炭素粉末を含み、前記炭素粉末が相互に異なる分散状態の高分子電解質を吸着した少なくとも2種の炭素粉末から構成されている。ここに用いる少なくとも2種の炭素粉末は、高分子電解質を吸着する前は、それ自体が同じものでもよい。

【0011】

ここに用いる少なくとも2種の炭素粉末は、好ましい態様において、相互に比表面積の異なる炭素粉末である。他の好ましい態様において、少なくとも2種の炭素粉末は、相互にDBP吸油量の異なる炭素粉末である。比表面積および/ま



たはDBP吸油量の小さな炭素粉末としてアセチレンブラック、比表面積および／またはDBP吸油量の大きな炭素粉末としてオイルファーネスブラックを用いるのが好ましい。

炭素微粉末の比表面積の差および／またはDBP吸油量に代表されるストラクチャー構造の差に伴うガス透過性能の差により、反応ガスの透過・拡散性能を最適化する作用を有する。

#### 【0012】

本発明の高分子電解質型燃料電池の製造法は、(a) 貴金属触媒を担持した第1の炭素粉末を水酸基をもたない有機溶媒に分散させて分散液を得る工程、

(b) 前記分散液と、高分子電解質のアルコール分散液とを混合し、高分子電解質のコロイドを生成させるとともに前記コロイドを前記炭素粉末に吸着させた混合液を得る工程、

(c) 貴金属触媒を担持した第2の炭素粉末と固体高分子電解質のアルコール分散液を混合し分散液を得る工程、

(d) 前記(b)の工程で得られた混合液と前記(c)の工程で得られた分散液とを混合して触媒層塗料を調製する工程、および

(e) 前記(d)の工程で得られた触媒層塗料から触媒層を形成する工程を有する。

#### 【0013】

上記の触媒層塗料から触媒層を形成し、膜-電極接合体を得る工程をより具体的に説明すると、第1の態様は、前記(e)の工程が、前記触媒層塗料をガス拡散層の一方の面に塗布して触媒層を形成し、これにより電極を作製する工程であり、さらに得られた電極を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に加圧により接合して一体化する工程を有する。

第2の態様は、前記(e)の工程が、前記触媒層塗料を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に塗布して触媒層を形成し、これにより膜-触媒層接合体を形成する工程であり、さらに前記膜-触媒層接合体の触媒層側にガス拡散層を加圧により接合して一体化する工程を有する。

第3の態様は、前記(e)の工程が、前記触媒層塗料を転写フィルムに塗布し

て触媒層を形成する工程と、前記触媒層を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に転写して膜-触媒層接合体を形成する工程であり、さらに前記膜-触媒層接合体の触媒層側にガス拡散層を加圧により接合して一体化する工程を有する。

## 【0014】

本発明の触媒層塗料中の第1の炭素粉末は、あらかじめ貴金属触媒が担持されており、有機溶媒に分散された後、上記(b)の工程で高分子電解質のコロイドが吸着される。このように、触媒を担持した炭素粉末に、高分散に高分子電解質を吸着させるので、炭素粉末の細孔を塞ぐことなく、多孔質な状態を確保することができる。また、貴金属触媒を担持した第2の炭素粉末と高分子電解質のアルコール分散液を混合して分散液を得る(c)工程では、高分子電解質をコロイド状態とすることなく、触媒を担持した炭素粉末に吸着させる。このため、高分子電解質は、より微細な細孔の触媒粒子に吸着し、比較的緻密な状態を確保することができる。

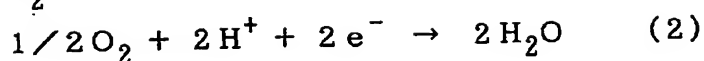
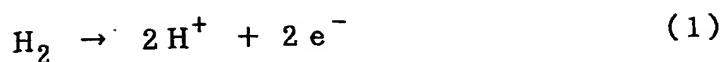
その結果、図1に電極の断面を模式的に示したように、電極の触媒層2において、触媒の微粒子3と炭素粉末4と固体高分子電解質5とを、ガス通路を十分に確保した状態で相互に均一に密着した状態にすることが可能となる。

## 【0015】

このような触媒層2の構成によって、水素や液体燃料などの燃料ガスまたは酸素などの酸化剤ガスの供給路となる炭素粉末4相互間の空孔が形成するガスチャンネル7と、含水した高分子電解質5が形成するプロトンチャンネル8と、炭素粉末相互が接続して形成する電子チャンネル6の3つのチャンネルが、同じ触媒層内部に、極めて近接して効率よく形成される。図中1はガス拡散層、9は燃料極、10は酸素極、11は高分子電解質膜を表す。

従って、燃料極では、式(1)に示す反応により、酸素極では、式(2)に示す反応により、水素及び酸素ガスの供給と、プロトン及び電子の伝達が同時にかつスムーズに広範囲で行われるようになる。このため、反応速度及び反応面積が増大して、より高い放電性能を発揮する高分子電解質型燃料電池を実現することが可能となる。

## 【0016】



【0017】

本発明による高分子電解質型燃料電池の製造工程を図3に示す。

まず、第1の工程では、Pt、Pt-Ruの2元触媒などの貴金属触媒を、比表面積が30～400m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が150～250ml/100gである第1の炭素粉末に担持した触媒粉末を準備する。この触媒粉末を、誘電率が3から10の有機溶媒、例えば酢酸ブチルに分散させて分散液を調製する。

次に、前記分散液と、高分子電解質のアルコール分散液、例えば、旭硝子社製の商品名“9%FSS溶液”や米国アルドリッチ・ケミカル社製の商品名“5%ナフィオン溶液”とを混合して、高分子電解質のコロイドを生成させるとともに、前記コロイドを前記炭素粉末に吸着させた混合液を得る。

【0018】

第2の工程では、Pt、Pt-Ruの2元触媒などの貴金属触媒を、比表面積が400～1600m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が250～500ml/100gである第2の炭素粉末に担持した触媒粉末を準備する。この触媒粉末を、固体高分子電解質のアルコール分散液、例えば、旭硝子社製の商品名“9%FSS溶液”や米国アルドリッチ・ケミカル社製の商品名“5%ナフィオン溶液”に分散させて分散液を得る。

第3の工程では、上記第1および第2の工程で調製した混合液および分散液を、任意の比率で混合して触媒層塗料を得る。

第4の工程では、上記触媒層塗料を塗工して触媒層を形成する。

【0019】

この触媒層を形成し、電極-電解質膜接合体を作製するには、主として次の3つの方法がある。

その第1は、触媒層塗料をガス拡散層の一方の面に塗布して触媒層をガス拡散層上に形成する。こうしてガス拡散層と触媒層からなる電極を作製し、この電極を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に加圧により接合して一体化し、膜-電極接合体が構成される。

## 【0020】

第2の方法では、前記触媒層塗料を高分子電解質膜、例えば米国デュボン社製、商品名Nafion膜や、ゴアテックスジャパン社製、商品名ゴアセレクト膜の少なくとも一方の面に塗布して触媒層を形成する。こうして膜-触媒層接合体を作製し、この膜-触媒層接合体をガス拡散層の一方の面に加圧により接合して一体化する。

この方法によると、高分子電解質膜と電極中の高分子電解質の接合界面を一体化することによって、反応ガスの供給と、プロトン及び電子の伝達が同時にかつスムーズに広範囲で行われるようになる。このため、反応速度及び反応面積が増大して、より高い放電性能を発揮する高分子電解質型燃料電池を実現することが可能となる。

## 【0021】

第3の方法では、前記触媒層塗料を転写フィルム、例えばポリエチレンテレフタレートやポリプロピレンのフィルムなどに塗布して触媒層を形成する。この触媒層を高分子電解質膜の少なくとも一方の面に転写して膜-触媒層接合体を形成し、この膜-触媒層接合体をガス拡散層の一方の面に加圧により接合して一体化する。

この方法では、触媒層塗料を転写フィルムに塗工するので、塗料中の溶媒の作用により、高分子電解質が膨潤したり変形したりする塗工不良がなく、緻密・均一な触媒層を効率よく成形することができる。

## 【0022】

ここに用いる第1の炭素粉末と第2の炭素微粉末とは、比表面積に差を有する。すなわち、比表面積の小さい第1の炭素微粉末は、比較的大きな細孔チャンネルを形成し、比表面積の大きい第2の炭素微粉末は、比較的小さな細孔チャンネルを形成する。また、第1の炭素粉末と第2の炭素微粉末とで、DBP吸油量に差を持たせた場合、DBP吸油量の小さい第1の炭素微粉末は、比較的大きな細孔チャンネルを形成し、DBP吸油量の大きい第2の炭素微粉末は、比較的小さな細孔チャンネルを形成する。そして、前記の大きな細孔チャンネルによって速やかに反応ガスを触媒層全体に大まかに供給し、小さな細孔チャンネルによって反応ガスを触

媒層の隔々まで供給する。

### 【0023】

触媒を担持した第1の炭素粉末は、高分子電解質がコロイド状態を経て吸着しているから、比較的大きな高分子電解質のプロトンチャンネルを形成する。一方、触媒を担持した第2の炭素粉末は、高分子電解質をそのまま吸着しているから、比較的小さなプロトンチャンネルを形成する。この小さなプロトンチャンネルによって触媒層の隔々の反応サイトよりプロトンを速やかに透過させ、一方大きなプロトンチャンネルを通してプロトンを伝導させることによって非常にイオン抵抗の小さい触媒層とする。

高い導電性をもつ炭素微粉末としてアセチレンブラック、高い比表面積をもつ炭素微粉末としてケッチェンブラックインターナショナル社製ケッチェンブラックや米国キャボット製バルカンなどの種々のファーネスブラックを用いることが望ましい。

### 【0024】

本発明の工程(a)で用いる有機溶媒、すなわち、高分子電解質のコロイドを生成させる有機溶媒として、以下の実施例ではエステル類の代表例として $\alpha$ -酢酸ブチルを用いているが、分子内にエステル基を有しかつ炭素数1~7の炭素鎖を有する溶媒が適用できる。例えば、 $\alpha$ -酢酸プロピル、 $\alpha$ -酢酸ブチル、 $\alpha$ -酢酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸アリル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、メタクリル酸メチル、酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、酢酸2-エトキシエチルエチル、酢酸2-(2エトキシエトキシ)エチル等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。

エーテル類の代表例として、テトラヒドロフランのほか、分子内にエーテル基を有しかつ炭素数3~5の炭素鎖を有する溶媒が用いられる。例えば、ジプロピルエーテル、デブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルエチレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、

テトラヒドロピラン等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。

ケトン類の代表例として、メチルアミルケトンのほか、分子内にケトン基を有しかつ炭素数4～8の炭素鎖を有する溶媒が用いられる。例えば、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルヘキシルケトン、デプロピルケトン等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。

#### 【0025】

アミン類の代表例として、*n*-ブチルアミンのほか、分子内にアミノ基を有しかつ炭素数1～5の炭素鎖を有する溶媒が用いられる。例えば、イソプロピルアミン、イソブチルアミン、ターシャルブチルアミン、イソペンチルアミン、ジエチルアミン等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。また、カルボン酸類の有機溶媒の代表例として、*n*-酪酸の他、分子内にカルボキシル基を有しかつ炭素数1～6の炭素鎖を有する溶媒が用いられる。例えば、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸等を単独あるいは混合して用いても同様の効果が得られる。

上記の有機溶媒の添加量は、より微細なコロイド状分散液が生成する量、例えばアルコールに対して0.3倍～50倍の量が選択されることが望ましい。

固体高分子電解質として、以下の実施例では、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体を用いたが、プロトン交換基をもつ高分子電解質であれば、これに限定されるものではない。例えば、パーフルオロビニルエーテル類及び側鎖分子長の異なる高分子やスチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子など炭化水素系の高分子電解質が用いられる。

#### 【0026】

##### 【実施例】

以下、本発明の実施例を説明する。

##### 〈実施例1〉

まず、比表面積が $68\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $175\text{ ml}/100\text{ g}$ である第1の炭素粉末アセチレンブラック（電気化学工業製デンカブラック）に、白金触媒を40%の重量比で担持させた。この触媒粉末を酢酸ブチルに分散させて分散液を得た。この分散液と、高分子電解質のアルコール分散液（旭硝子社製の商

品名“9% FSS溶液”とを重量比1:1.15の割合で混合し、高分子電解質のコロイドを生成させるとともに、前記コロイドを前記炭素粉末に吸着させた混合液を得た。

#### 【0027】

一方、比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $360\text{ ml}/100\text{ g}$ である第2の炭素粉末ケッチェンブラック（ケッチェンブラックインターナショナル社製ケッチェンブラックEC）に、白金触媒を50%の重量比で担持させた。この触媒粉末を、高分子電解質のアルコール分散液（旭硝子社製の商品名“9% FSS溶液”）に分散させて分散液を得た。このとき、触媒粉末の発火防止のために、事前に水を加え、触媒粉末を濡らした方がよい。

上記の混合液と分散液を重量比1:2の割合で混合して触媒層塗料を得た。

次に、触媒層塗料をガス拡散層カーボンペーパー（東レ製カーボンペーパーTGPH-060）の一方の面にPt量が $0.3\text{ mg}/\text{cm}^2$ の割合となるように塗布して電極を作製した。こうして得た一对の電極でその触媒層を内側にして高分子電解質膜（デュボン社製ナフィオン112膜）を挟み、温度 $150^\circ\text{C}$ 、圧力 $4\text{ MPa}/\text{cm}^2$ で加圧して三者を一体に接合し、膜-電極接合体を得た。この膜-電極接合体を用いて電池Aを組み立てた。

#### 【0028】

##### 《実施例2》

実施例1と同じ触媒層塗料を高分子電解質膜（デュボン社製ナフィオン112膜）の両面に塗布して膜-触媒層接合体を形成した。次いで、この膜-触媒層接合体の両面にガス拡散層カーボンペーパー（東レ製カーボンペーパーTGPH-060）を温度 $150^\circ\text{C}$ 、圧力 $4\text{ MPa}/\text{cm}^2$ で加圧して一体に接合して膜-電極接合体を形成した他は実施例1と同様にして電池Bを組み立てた。

#### 【0029】

##### 《実施例3》

実施例1と同じ触媒層塗料をポリプロピレンからなる転写フィルムの表面に塗布して触媒層を形成した。この触媒層を高分子電解質膜（ジャパングアテックス社製ゴアセレクトロ膜）の両面にそれぞれ温度 $130^\circ\text{C}$ 、圧力 $2\text{ MPa}/\text{cm}^2$ で

転写して膜-触媒層接合体を形成した。この膜-触媒層接合体の触媒層にそれぞれガス拡散層カーボンペーパー（東レ製カーボンペーパーTGPH-060）を加圧により一体に接合した。こうして膜-電極接合体を形成し、電池Cを組み立てた。

【0030】

〈実施例4〉

第2の炭素粉末として比表面積が $1270\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $495\text{ ml}/100\text{ g}$ のケッチェンブラック（ケッチェンブラックインターナショナル社製ケッチェンブラックEC600JD）を用いた他は実施例1と同様にして膜-電極接合体を形成し、電池Dを組み立てた。

【0031】

〈実施例5〉

第1の炭素粉末に比表面積が $254\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $174\text{ ml}/100\text{ g}$ の炭素粉末（キャボット社製バルカンXC-72）を用いた他は実施例1と同様にして膜-電極接合体を形成し、電池Eを組み立てた。

【0032】

〈比較例1〉

実施例1の第1の炭素粉末を含む混合液のみで触媒層塗料を調製した他は実施例1と同様にして膜-電極接合体を形成し、電池Xを組み立てた。

【0033】

〈比較例2〉

実施例1の第2の炭素粉末を含む分散液のみで触媒層塗料を調製した他は実施例1と同様にして膜-電極接合体を形成し、電池Yを組み立てた。

【0034】

以上の実施例1～5の電池A～Eおよび比較例の電池X、Yについて電流-電圧特性を評価した。各電池は、図2に示すように、高分子電解質膜11、その一方の面に接合された燃料極9、および電解質膜11の他方の面に接合された空気極10からなる膜-電極接合体からなり、燃料極には $70^\circ\text{C}$ の温度で加湿した水素ガスを、酸化剤極には $60^\circ\text{C}$ の温度で加湿した酸素をそれぞれ供給した。



図4に、各電池の電流-電圧特性をそれぞれ示した。本発明による電池A～Eは、電流密度 $700\text{ mA/cm}^2$ において、それぞれ電池電圧 $0.645\text{ V}$ 、 $0.707\text{ V}$ 、 $0.668\text{ V}$ 、 $0.698\text{ V}$ 、 $0.654\text{ V}$ を示した。

一方、比較例の電池XおよびYは、電流密度 $700\text{ mA/cm}^2$ において、それぞれ電池電圧 $0.347\text{ V}$ 、 $0.284\text{ V}$ を示した。

上記各電池の分極試験の結果より、本発明による電池は、いずれも比較例の電池よりも高い特性を示すことがわかった。

#### 【0035】

図5に、各電池の燃料極に液体燃料の代表例として $2\text{ mol/l}$ のメタノール水溶液を温度 $60^\circ\text{C}$ で供給した場合の直接型メタノール燃料電池としての電圧-電流特性をそれぞれ示した。本発明による電池A～Eは、電流密度 $200\text{ mA/cm}^2$ において、それぞれ電池電圧 $0.595\text{ V}$ 、 $0.644\text{ V}$ 、 $0.608\text{ V}$ 、 $0.631\text{ V}$ 、 $0.574\text{ V}$ を示した。一方、比較例の電池XおよびYは、電流密度 $200\text{ mA/cm}^2$ において、それぞれ電池電圧 $0.289\text{ V}$ 、 $0.334\text{ V}$ を示した。

上記各電池の分極試験の結果より、本発明による電池は、いずれも直接型メタノール燃料電池としても、比較例電池Xよりも高い特性を示すことがわかった。

#### 【0036】

本発明の固体高分子電解質と電極との接合体は、酸素、オゾン、水素などのガス発生機やガス精製機及び酸素センサ、アルコールセンサなどの各種ガスセンサーへの応用することもできる。

上記の実施例では、固体高分子電解質の添加量は、両極とも見かけ電極面積当たり $1.0\text{ mg/cm}^2$ としたが、 $0.1\sim 3.0\text{ mg/cm}^2$ の範囲では同等の特性が得られた。また、白金の添加量は、同じく電極面積当たりの重量で $0.3\text{ mg/cm}^2$ とした。

#### 【0037】

#### 【発明の効果】

以上のように本発明によれば、燃料もしくは酸化剤ガスの供給路となる炭素粉末の空孔が形成するガスチャネルと、含水した固体高分子電解質が形成するプロ

トンチャンネルと、炭素粉末相互が接続して形成する電子チャンネルの3つのチャンネルが電極の触媒層内部の極近傍に形成され、反応面積が増大する。したがって、水素及び酸素ガスの供給と、プロトン及び電子の伝達がスムーズかつ広範囲に行われ、より高い放電性能を発揮する固体高分子電解質型燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明による膜-電極接合体の断面を示す模式図である。

【図2】

試験に供した電池の単セルの概略断面図である。

【図3】

本発明の実施例における高分子電解質型燃料電池の製造工程を示すブロック図である。

【図4】

水素ガスを燃料に用いた場合の実施例および比較例の燃料電池の電流-電圧特性を示す図である。

【図5】

メタノール水溶液を燃料に用いた場合の実施例および比較例の燃料電池の電流-電圧特性を示す図である。

【符号の説明】

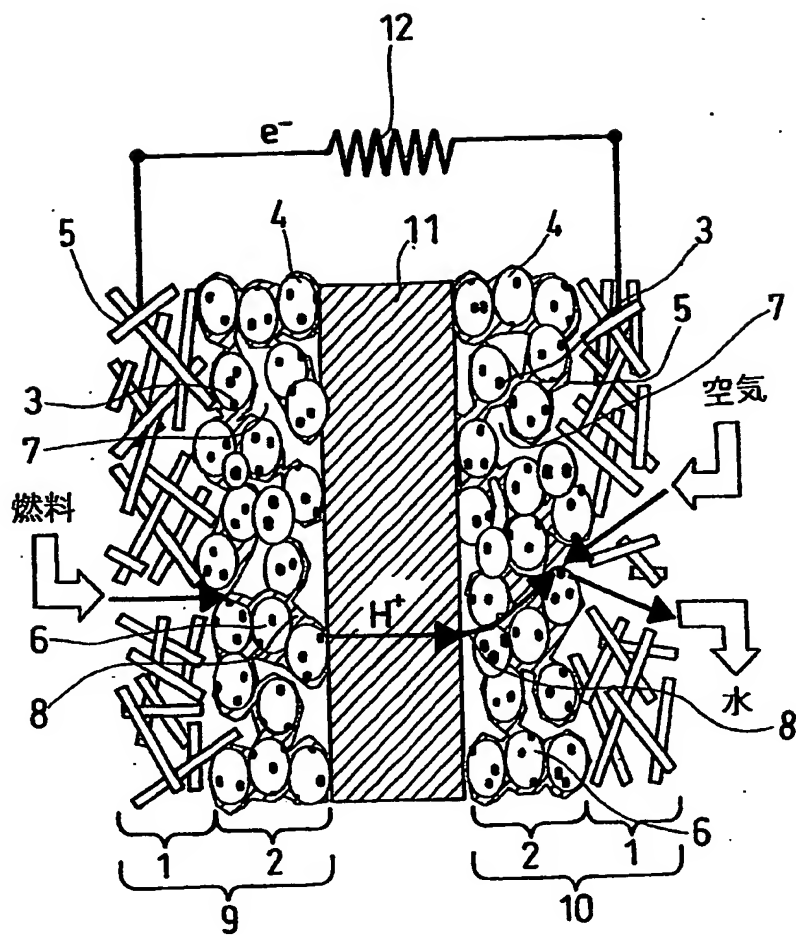
- 1 ガス拡散層
- 2 触媒層
- 3 触媒微粒子
- 4 炭素粉末
- 5 高分子電解質
- 6 電子チャンネル
- 7 ガスチャンネル
- 8 プロトンチャンネル
- 9 燃料極

特2000-236767

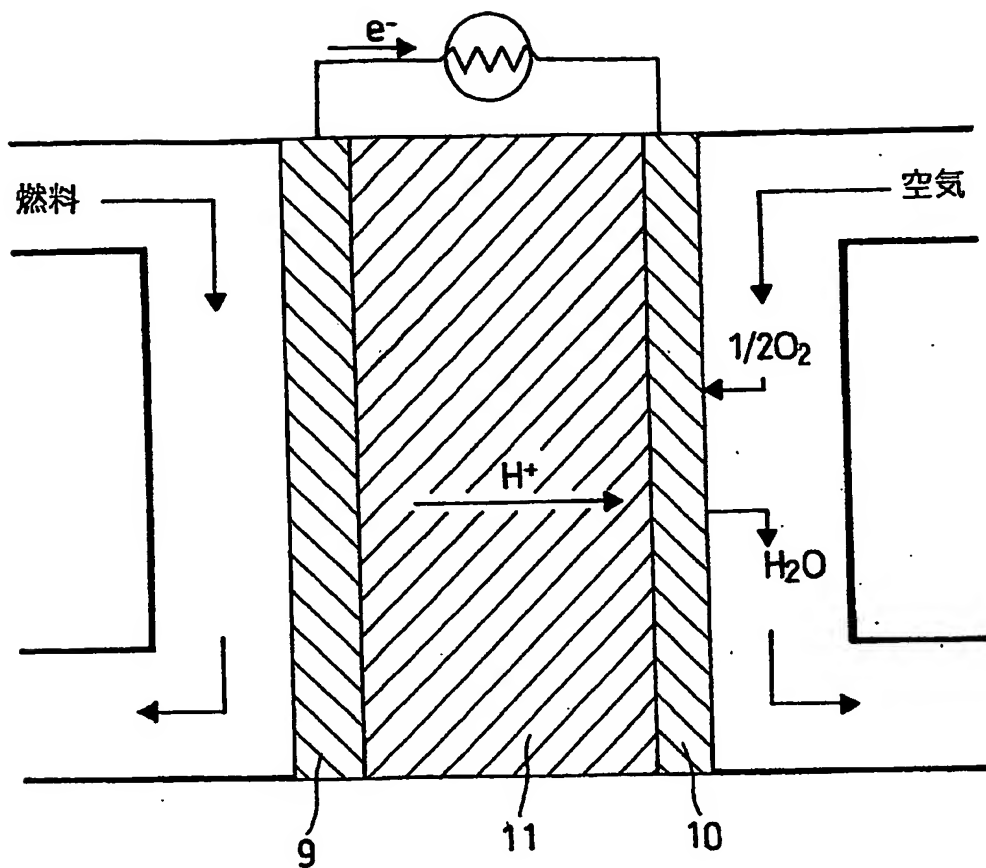
- 10 酸素極
- 11 高分子電解質膜
- 12 負荷

【書類名】 図面

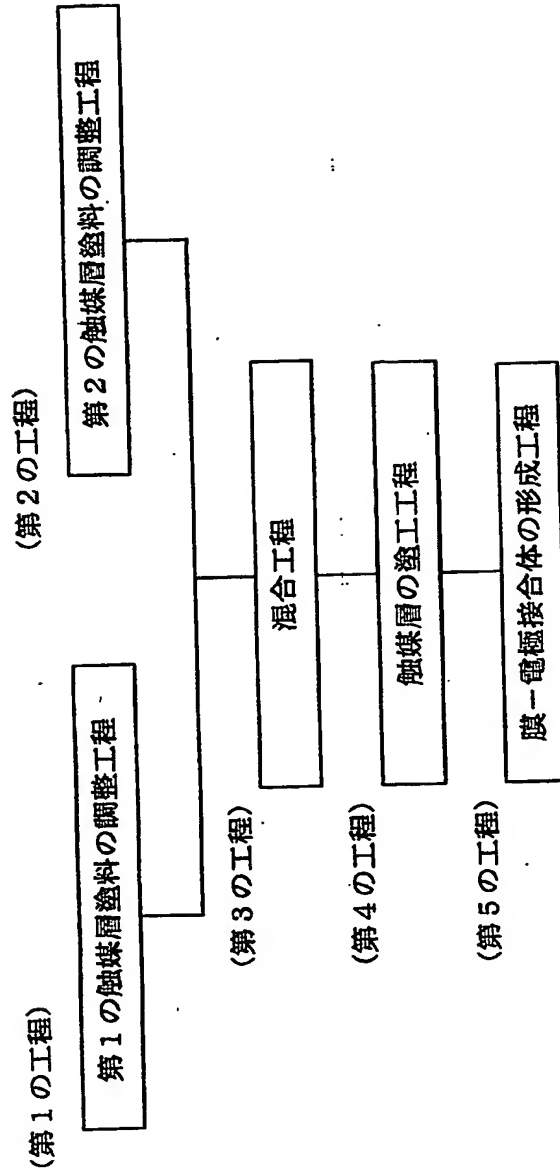
【図1】



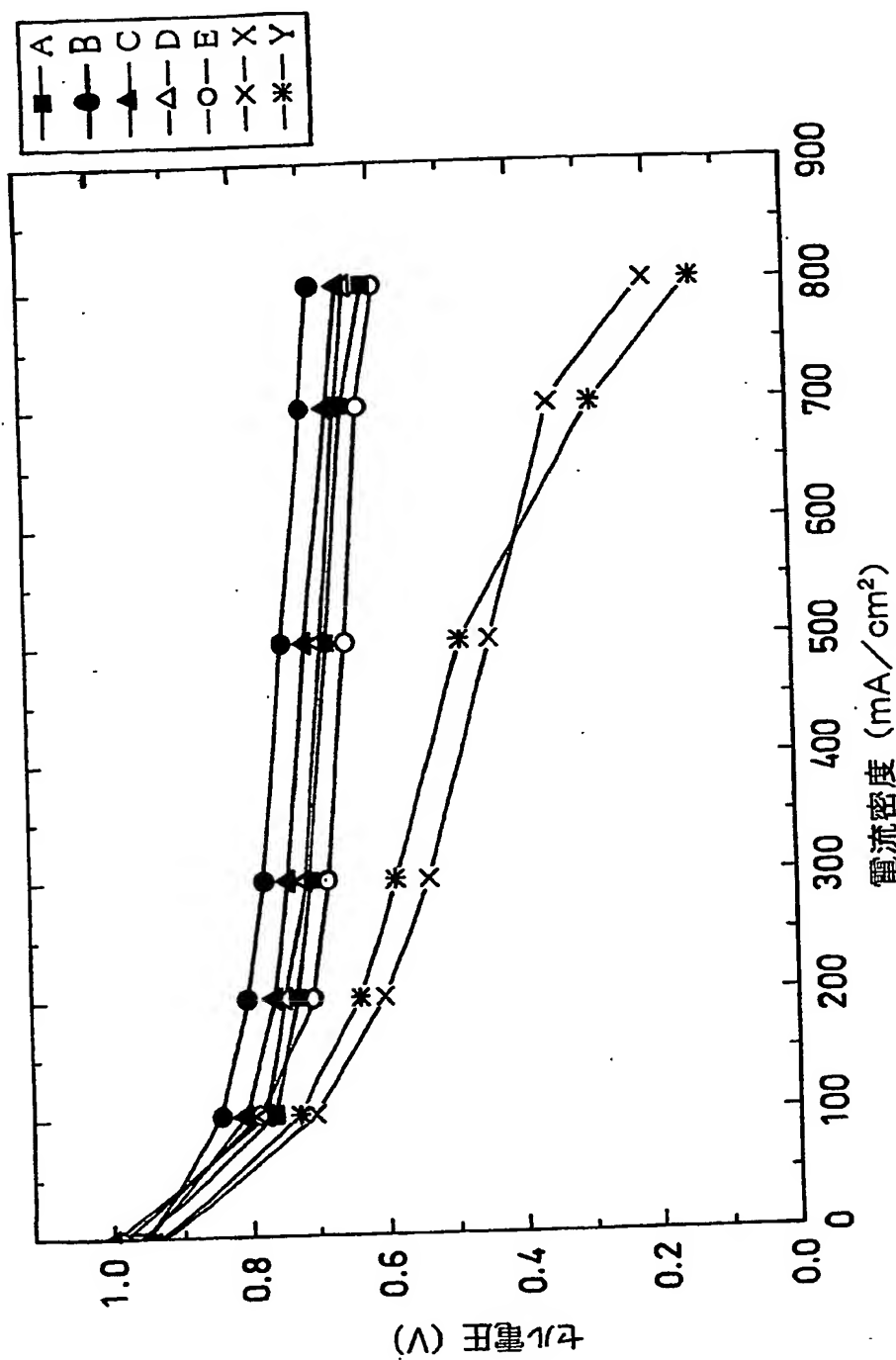
【図2】



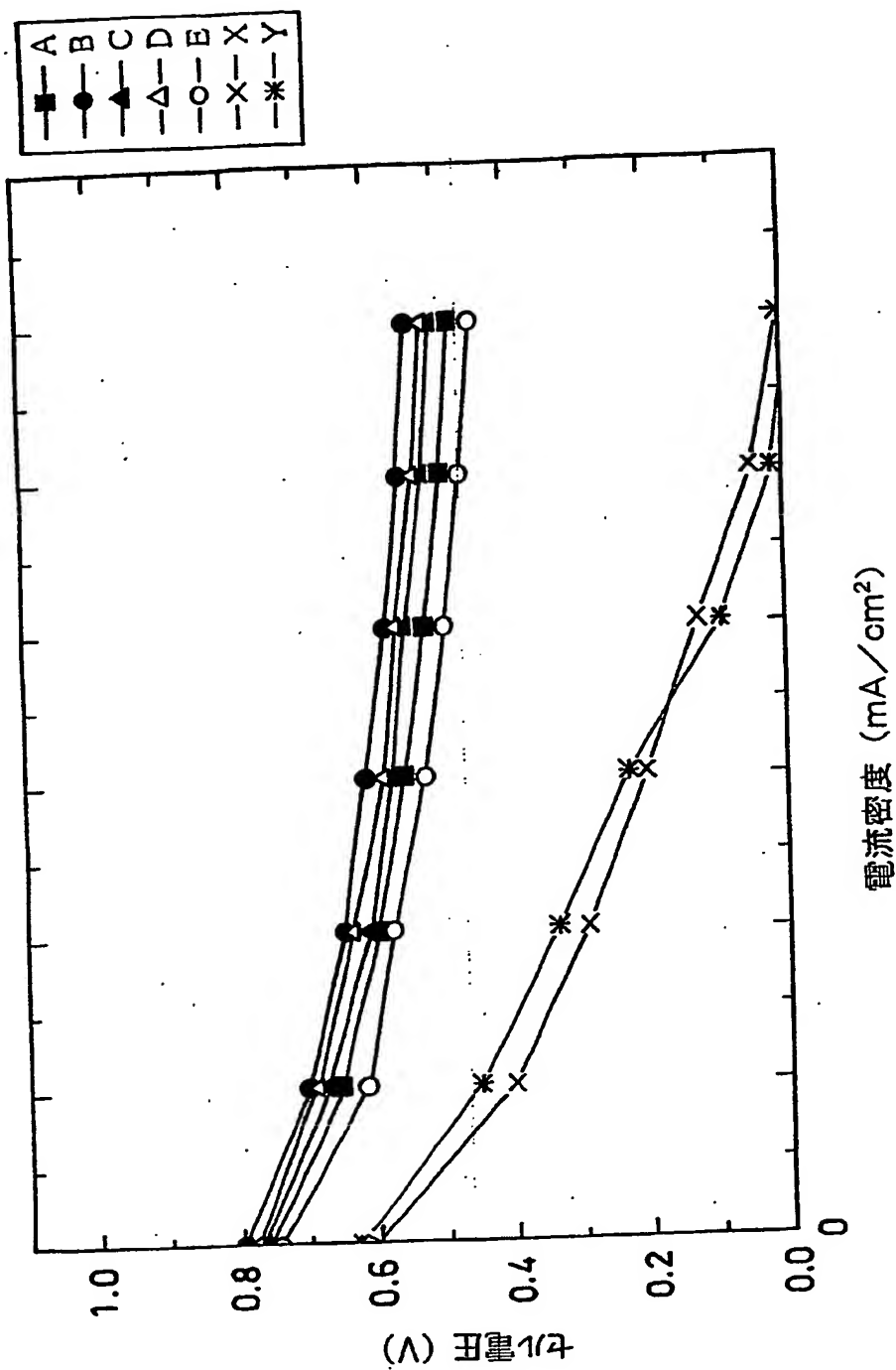
【図3】



【図4】



【図5】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガスチャネルと、プロトンチャネルと、電子チャネルが触媒層内部の極近傍に形成され、反応面積が増大した高分子電解質型燃料電池の電極を提供する。

【解決手段】 貴金属触媒を担持した第1の炭素粉末を有機溶媒に分散させた分散液と、高分子電解質のアルコール分散液とを混合し、高分子電解質のコロイドを生成させるとともにコロイドを前記炭素粉末に吸着させた混合液を得る工程と、貴金属触媒を担持した第2の炭素粉末を高分子電解質のアルコール分散液に分散する工程と、前記混合液と分散液を混合して触媒層塗料を形成する工程と、この触媒層塗料を用いて触媒層を形成する工程とからなる。触媒層は、ガス拡散層もしくは電解質膜に直接形成するか、別のフィルム上に形成してから転写する。

【選択図】 図1

特2000-236767

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-236767
受付番号	50000994521
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年 8月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 8月 4日

次頁無

特2000-236767

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

{000005821}

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社